

ÉRIE A, N° 849
N° D'ORDRE :
1648.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Philip-Varnum WELLS.

Associate Physicist, Bureau of Standards, Washington, D. C.

1^{re} THÈSE. — SUR L'ÉPAISSEUR DES LAMES STRATIFIÉES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 juillet 1920, devant la Commission d'Examen

MM. URBAIN,	<i>Président.</i>
JEAN PERRIN,	{ <i>Examineurs.</i>
MAUGUIN,	

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Quai des Grands-Augustins, 55

1920

SÉRIE A, N° 849
N° D'ORDRE :
1648.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Philip-Varnum WELLS.

Associate Physicist, Bureau of Standards, Washington, D. C.

1^{re} THÈSE. — SUR L'ÉPAISSEUR DES LAMES STRATIFIÉES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le juillet 1920, devant la Commission d'Examen.



MM. URBAIN,	<i>Président.</i>
JEAN PERRIN,	{ <i>Examineurs.</i>
MAUGUIN,	

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Quai des Grands-Augustins, 55.

—
1920

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	F. HOUSSAY, Professeur.	Zoologie.
Professeurs honoraires.	P. PUISEUX.	
	VÉLAIN.	
	BOUSSINESQ.	
Professeurs.....	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	E. PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anat., Physiol. compar.
	Gaston BONNIER.....	Botanique.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIE.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	Emile BOREL.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	MARCHIS.....	Aviation.
	Jean PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	Cl. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	LEBESGUE.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	VESSIOT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	COTTON.....	Physique théor. et Physique céleste.
	N.....	Histologie.
	N.....	Mathématiques générales.
Professeurs adjoints...	LEDUC.....	Physique.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	Léon BERTRAND.....	Géologie.
	Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	LESPIEAU.....	Chimie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.)
	PEREZ.....	Zoologie (Évolution des êtres orga- nisés).
	RABAUD.....	Biologie générale.
	PORTIER.....	Physiologis.
	BLAISE.....	Chimie organique.
	PÉCHARD.....	Chimie (P. C. N.).
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A

MONSIEUR SAMUEL WESLEY STRATTON

A MON MAITRE

MONSIEUR JEAN PERRIN

Hommage de ma gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE.

SUR

L'ÉPAISSEUR DES LAMES STRATIFIÉES

INTRODUCTION.

1. **Phénomènes et objet des recherches.** — Les bulles de savon, objet des recherches des enfants étrusques, et admirées par tout le monde pour la beauté de leurs couleurs, peuvent découvrir à l'homme de science les propriétés de l'ordre moléculaire. Cette possibilité précieuse est due à un phénomène remarquable : il se forme dans ces bulles de savon des lames stratifiées, d'épaisseurs uniformes dont la plus mince est appelée *la tache noire*.

La tache noire réfléchit moins d'un centième de la lumière réfléchie par une lame épaisse, preuve que l'épaisseur de la lame est inférieure à 10^{-6} cm. En fait cette mesure a été un des premiers chiffres trouvés donnant une idée de la grandeur des molécules. Le bord de la tache noire est toujours parfaitement net, même au microscope, évidence de l'instabilité des lames un peu plus épaisses. Mais Newton déjà a observé l'existence d'une tache grise, du même genre et moins stable que la tache noire. Deux siècles plus tard, Reinold et Rucker ont estimé l'épaisseur de la deuxième au double de celle de la première. En 1906, Johonnot a remarqué trois autres taches grises, d'épaisseur croissante et encore moins stable que la tache grise de Newton.

Récemment, M. le professeur Jean Perrin a de nouveau étudié les lames de savon, au microscope, à la lumière réfléchie, comme dans la métallographie. Ce dispositif a aussitôt donné des ren-

seignements sur la structure des lames. M. Perrin retrouve les cinq taches de Johonnot, qu'il appelle les *plages*, et d'ailleurs, en ajoutant de la matière fluorescente, il découvre des centaines de plages avec toutes les couleurs de l'échelle de Newton. Chacune est de couleur parfaitement uniforme avec des bords nets. On est en face de discontinuités qui semblent à l'échelle des dimensions moléculaires. Le problème se pose de trouver les lois de ces phénomènes. M. Perrin, sans avoir fait des mesures précises, a été conduit à penser que :

« Dans une lame liquide stratifiée, l'épaisseur de chaque plage est un multiple entier d'une épaisseur élémentaire, voisine de 5 millimicrons. »

Les phénomènes lui suggèrent aussi une autre hypothèse sur la structure des lames :

« Les plages des lames stratifiées sont formées par la superposition, en nombre quelconque, de *feuilletts* élémentaires identiques. »

Mettre à l'épreuve ces hypothèses par l'application des mesures quantitatives est l'objet de ces recherches.

CLASSIFICATION DES SCIENCES PHYSIQUES.

2. Constitution de la matière comme base de classification. —

Du point de vue de l'étude de la constitution de la matière, la classification des sciences physiques en Physique, Chimie-Physique et Chimie, paraît artificielle. Nécessairement, toute classification est arbitraire, fait surtout évident aux limites des classes. Néanmoins, il faut toujours essayer de faire des classifications permanentes autant que possible. Il y a aujourd'hui une théorie fondamentale de la constitution de la matière acceptée à la fois en Physique et en Chimie, et qui dans ses grandes lignes doit rester permanente: Suivant cette théorie, les forces sont classées en (1) molaires, (2) moléculaires, (3) atomiques et (4) électroniques.

On peut définir les forces électroniques : celles qui maintiennent les électrons de valence (négatifs) et le noyau positif de l'atome en équilibre en un système unique. De la même façon, on peut défi-

nir les forces atomiques comme celles qui maintiennent plusieurs atomes en équilibre; les forces moléculaires, celles qui maintiennent plusieurs molécules en équilibre; et les forces molaire, celles qui maintiennent plusieurs masses en équilibre. Chaque groupe de forces peut être considéré comme la partie du champ de forces restant non saturée dans les systèmes d'ordre plus petit. D'ailleurs ceci explique pourquoi chaque type de force est d'une intensité d'un ordre plus grand, d'un rayon d'action d'un ordre plus petit, et met en relief la croyance de Faraday qu'au fond il n'y a qu'un seul type de force.

Pour la description de certains phénomènes, la théorie molaire suffit, mais on arrive bientôt à une étape où l'on doit étudier le système plus en détail. Or il faut pour cela le restreindre aux groupes de molécules. A son tour, ce système est réduit aux groupes atomiques, etc. Le point important est que chaque théorie comprenne toutes les théories précédentes, ou bien comme cas particuliers, ou bien comme résultat de simplifications approximatives ou statistiques. Plus on veut étudier de près la nature du système extensif, plus on se rapproche du point de vue typique du système restreint. La clef de la nature des forces moléculaires, par exemple, est trouvée par des considérations atomiques ⁽¹⁾.

3. Théories molaire et moléculaire. — Les propriétés de la matière d'ordre molaire sont expliquées par les théories mécanique, énergétique (thermodynamique) et électromagnétique. Dans toutes ces théories les corps sont considérés comme homogènes

(1) On peut même aller plus loin. Pour éviter les confusions de la classification : Physique, Chimie-Physique et Chimie, on trouverait beaucoup d'avantages (surtout dans l'étude des propriétés de la matière) à classer ces sciences en : théorie molaire ou *molique*; théorie moléculaire ou *moléculaire*; *atomique* et *électronique*. Un des avantages de cette classification serait qu'elle passe des théories simples aux théories compliquées. Cela suit bien l'ordre pédagogique. Prenons par exemple le cas de l'Optique. De ses nombreuses théories il reste un ordre fixe : théories des rayons (optique géométrique). des ondulations, électromagnétique, et électronique. Le fait que la théorie électronique explique d'une façon plus exacte tous les phénomènes de l'optique géométrique n'empêche pas l'emploi et même l'utilité de celle-ci. D'ailleurs la classification de l'optique suit elle-même l'ordre molaire-électronique.

et de structure continue. Les corps différents sont séparés les uns des autres par des surfaces idéales de discontinuité absolue, fiction mathématique qui n'existe pas dans la nature. Quand les phases sont de masse assez grande, l'erreur introduite dans les théories par cette approximation est négligeable. Mais d'autre part, quand la surface des phases est grande par rapport au volume, les phénomènes superficiels deviennent très importants et ne peuvent être négligés. On fait alors de nouvelles hypothèses pour expliquer les propriétés des surfaces, comme ont fait Young, Laplace, Poisson, Gauss, Rayleigh et d'autres.

Le trait commun à toutes ces théories des surfaces est d'essayer de pénétrer autant que possible dans les phénomènes sans faire mention spécifique de la discontinuité de la matière, c'est-à-dire, sans hypothèse moléculaire. Ceci s'explique facilement. Sans doute les faits expérimentaux manquent, même maintenant, pour une théorie moléculaire générale. Mais à l'époque de ces théories, une hypothèse d'ordre molaire avait toujours une vraisemblance supérieure à celle d'ordre moléculaire, pour le chimiste comme pour le physicien ⁽¹⁾. Le progrès mesuré de la science a cependant amené à beaucoup d'expériences facilement expliquées du point de vue moléculaire. Au contraire, les théories molaires semblent avoir donné leurs fruits. Par conséquent on espère beaucoup aujourd'hui des hypothèses moléculaires, malgré leurs difficultés. Des théories nettement moléculaires ont déjà reçu un très grand développement, comme la théorie cinétique des gaz et sa base plus profonde, la mécanique statistique. Récemment Ratnowsky en a déduit la loi de Planck ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Voir par exemple l'histoire du Mémoire de Waterston, aujourd'hui classique sur la théorie cinétique des gaz, rejeté par la Société Royale de Londres pour son caractère trop spéculatif (RAYLEIGH, *Scientific Papers*, vol. III, p. 558.

Pour le point de vue chimique, voir BERTHELOT, *Traité élémentaire de Chimie organique*, 3^e édition, 1886.

⁽²⁾ S. RATNOWSKY, *Berichte der Deutschen Phy. Ges.*, 1916, p. 263-277.

SURFACES PHYSIQUES DE DISCONTINUITÉ (1).

1. **Phénomènes, théories molaires.** — L'existence et les propriétés des surfaces physiques peuvent être considérées comme donnant une des preuves de la structure discrète de la matière, malgré le manque d'explication systématique. Les phénomènes de surface sont assez nombreux et se groupent, en gros, de la manière suivante : surfaces entre phases ; surfaces de contamination (adsorption) ; lames minces ; milieux troublés et cellulux (systèmes dispersés ou colloïdes) ; électrisation de surfaces ; polarisation électrique ; effet photo-électrique ; réflexion de la radiation ; diffusion. Nous nous bornerons dans cette thèse à l'étude des lames minces.

Toute surface physique manifeste la présence d'une énergie propre, c'est-à-dire d'une tension superficielle qui résiste aux variations de grandeur de la surface. Ce fait expérimental est naturellement associé avec la résistance des masses aux variations de volume. La mécanique de Newton était exprimée sous le principe de l'action et de la réaction entre particules, et sa théorie de la gravitation donnait une loi de variation de la force attractive en fonction de la distance entre deux particules. Mais cette loi n'avait point réussi à expliquer les propriétés des surfaces physiques. De nombreux physiciens depuis Laplace jusqu'à Rayleigh ont essayé de modifier dans la loi de Newton l'exposant affecté au facteur distance, mais avec des résultats disproportionnés à l'effort. En effet Rayleigh (2) arrivait à ce résultat que les fluides ne peuvent pas se mélanger, absurdité fondamentale. D'ailleurs le mécanisme de la diffusion montre d'une façon concluante que les fluides se mélangent par l'agitation moléculaire et non par l'accroissement de surface.

(1) La littérature de ce sujet est si connue (voir, par exemple, J. PLATEAU, *Statistique des liquides*, Paris 1873, et H. FREUNDLICH, *Kapillarchemie*, Leipzig, 1909), que je n'ai pas cru devoir en donner de résumé historique.

(2) RAYLEIGH, article sur la *Capillary Action* (*Encyclopædia Britannica*, XI^e édition).

La théorie électromagnétique a donné une indication sur la constitution des surfaces. Les expériences sur la réflexion de la lumière polarisée ne sont que partiellement expliquées par l'hypothèse d'une surface de discontinuité mathématique. Mais Drude ⁽¹⁾ a réussi à expliquer la polarisation elliptique dans la lumière réfléchie en supposant que les constantes électriques varient graduellement à travers une « couche de transition » de l'ordre de 10^{-6} cm d'épaisseur. Ce chiffre semble un peu élevé. Mais Rayleigh a signalé quelques autres phénomènes de réflexion qui ne sont pas expliqués par une théorie en général presque parfaite. Par exemple la surface de séparation entre deux milieux de même indice ne disparaît jamais complètement. Peut-être la théorie de la réflexion est-elle plus compliquée encore.

5. **Énergétique.** — L'application des « deux principes d'énergétique » a amené Willard Gibbs ⁽²⁾ à formuler la théorie générale de l'équilibre. Après avoir appliqué les conditions d'équilibre aux masses hétérogènes pour lesquelles l'effet des surfaces physiques de discontinuité est négligeable, il considère l'influence de ces surfaces sur l'équilibre, et il en déduit de cette façon les lois générales des phénomènes de surface. Or, le deuxième principe d'énergétique, le principe d'évolution, cesse d'avoir un sens quand on l'applique aux phénomènes d'ordre moléculaire, parce que la température et l'entropie ne sont que des valeurs moyennes relatives à un nombre assez grand de molécules. Sa théorie est donc limitée aux considérations d'ordre molaire.

Gibbs écrit la condition générale d'équilibre pour une surface sous la forme

$$(1) \quad d\epsilon = T d\eta + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots,$$

où ϵ , T , et η sont respectivement l'énergie totale, la température et l'entropie de la surface, et les μ sont les potentiels des masses m des composants présents dans la surface. La concentration des composants de basse tension superficielle est plus haute dans la

(1) DRUDE, *Lehrbuch der Optik*, Leipzig, 1900.

(2) J. Willard GIBBS, *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances* (*Scientific Papers*, vol. I, p. 55-353).

surface qu'à l'intérieur des phases. Par conséquent la tension superficielle est fonction des concentrations de ces composants dans les phases. Pour le cas le plus simple d'un composant de concentration (c) faible, la tension (γ) change avec le nombre de molécules-grammes (q) adsorbés par l'unité de surface, d'après la relation

$$(2) \quad q = - \frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}.$$

Cette équation est d'une importance fondamentale pour la théorie des phénomènes de surface.

6. Hypothèse de Langmuir : la couche monomoléculaire. — La plupart des surfaces à l'état naturel contiennent des composants qui ne sont pas solubles dans les deux phases en contact, c'est-à-dire que ce sont des surfaces de contamination. La quantité de matière dans la surface peut être excessivement petite et pourtant donner des effets remarquables. Par exemple la présence de matières étrangères, dont la densité superficielle est celle d'une seule couche de molécules, peut changer sensiblement la tension superficielle d'un liquide. L'étude des couches d'huile sur une surface d'eau par Rayleigh, Devaux, A. Marcelin et Langmuir a donné une idée très nette de la constitution des surfaces. D'ailleurs Langmuir ⁽¹⁾ est conduit à une hypothèse générale qu'on peut résumer dans l'énoncé suivant :

« Toute surface physique de discontinuité est une couche monomoléculaire. »

En vertu de cette hypothèse les phénomènes se précisent. Pour comprendre dans quel sens celle-ci est entendue, et par quelles expériences elle est vérifiée, il faut suivre le Mémoire un peu plus en détail.

Déjà B. Franklin a remarqué la tendance de certaines huiles à se répandre à la surface de l'eau, fait utile pour les marins. Par la technique très simple et élégante de Devaux et A. Marcelin, on

⁽¹⁾ I. LANGMUIR, *Constitution and fundamental Properties of Solids and Liquids* (Journal american chemical Society, t. XXXVIII, 1916, p. 2221-2295; et t. XXXIX, 1917, p. 1848-1906.

peut mesurer la surface (aN) couverte par une molécule-gramme d'huile (M). Soit ρ la densité (supposée la même que dans la masse) et τ l'épaisseur de la couche, on a

$$(3) \quad \rho a N \tau = M.$$

La surface occupée par une molécule est a , le poids moléculaire est M , et $N = 6,062 \times 10^{23}$ est le nombre d'Avogadro (chiffre de Millikan). Puisque la racine carrée $\sqrt{a}$ est de l'ordre de 10^{-7} cm, on fait l'hypothèse depuis Rayleigh que la couche est monomoléculaire, et donc a est la surface de base, $\sqrt{a}$ le côté, et τ la hauteur de la molécule d'huile.

Voici les résultats de Langmuir pour quelques corps :

TABLEAU I.

Substance.	Formule.	Surface	Cote	Hauteur	Hauteur par C atome.
		de			
		base			
		a .	$\sqrt{a}$.	τ .	
		(10^{-16} cm ²).	(10^{-8} cm).	(10^{-8} cm).	
<i>Acides saturés.</i>					
Palmitique.	C ¹⁵ H ³¹ CO ² H....	21	4,6	24,0	1,5
Stéarique.	C ¹⁷ H ³⁵ CO ² H....	22	4,7	25,0	1,39
(Tristéarine).	(C ¹⁸ H ³⁵ O ²) ³ C ³ H ⁵ .	66	8,1	25,0	1,32
<i>Acides non saturés.</i>					
Oléique.	C ¹⁷ H ³³ CO ² H....	46	6,8	11,2	0,62
(Trioléine).	(C ¹⁸ H ³³ O ²) ³ C ³ H ⁵ .	126	11,2	13,0	0,69

Pour mesurer la tension il emploie une balance horizontale, et il obtient des courbes caractéristiques de la variation de la tension avec l'épaisseur de la lame : la tension reste constante jusqu'à ce que la couche soit saturée; elle tombe brusquement pendant que les molécules de la couche se serrent et lentement après que les molécules d'huile commencent à être exprimées de la couche monomoléculaire et à se rassembler en gouttelettes.

Par une étude détaillée des séries organiques, il conclut que le « radical carboxyle, le groupe actif, est vraiment dissous dans l'eau, c'est-à-dire en combinaison chimique (valence secondaire) ». Or, nous préférons appeler cette union entre la molécule d'huile

et la molécule d'eau un *équilibre moléculaire* ou une *association moléculaire*. Langmuir remarque l'observation de Hardy que les hydrocarbures purs saturés ne se répandent pas. Les paraffines n'ont pas de groupes actifs. Le benzène et le cymène, etc. ne se répandent pas non plus. La double liaison aussi, caractéristique des acides non saturés, comme l'acide oléique, peut être attirée par les molécules d'eau, et ceci pour expliquer les surfaces de base relativement grandes de ces corps. La chaîne d'hydrocarbure reste plus ou moins debout suivant la densité de surface des molécules d'huile. En effet chaque radical $\text{—C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ occupe la superficie $23 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ dans une surface saturée soit acide ou éther. Tous les acides saturés, de palmitique à cérotique, couvrent la même superficie ($a = 21 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$) pour n'importe quelle longueur de la chaîne d'hydrocarbure, mais la superficie est beaucoup plus grande pour les acides non saturés.

7. **Adsorption.** — Ces lames d'huile et de corps gras solides diffèrent des autres lames adsorbées seulement par leur insolubilité et leur non-volatilité. Quand elles sont solubles, la tension superficielle est abaissée par l'addition d'acide gras ou d'alcool, de vapeurs d'hexane ou de benzène.

D'après le principe de Gibbs, ce fait montre que le corps dissous est adsorbé dans la surface. Langmuir suppose, d'accord avec son hypothèse générale, que ces lames sont monomoléculaires. Or, Szyszkowski a trouvé une relation expérimentale entre la tension superficielle γ et la concentration c ,

$$(4) \quad \frac{\gamma}{\gamma_0} = 1 - B \log \left(\frac{c}{A} + 1 \right).$$

Avec des logarithmes vulgaires, pour les acides suivants, il trouve $B = 0,411$ et les valeurs de A données dans le Tableau II.

TABLEAU II.

Acide.	A (mol : litre).	Rapport $\left(\frac{A}{\gamma} \right)$.
Propionique.....	0,165	3,25
Butyrique	0,051	3,40
Valérique.....	0,0150	3,48
Caproïque.....	0,0043	

L'hypothèse d'une couche monomoléculaire fournit une explication très simple de cette équation. Par différenciation de (4) et combinaison avec l'équation (2) de Gibbs, on a

$$(5) \quad q = \frac{0,434 B \gamma_0}{RT} \frac{c}{c + A}.$$

Pour des valeurs de c grandes par rapport à A , la valeur de q approche d'une limite q_∞ (couche monomoléculaire saturée) et la superficie occupée par molécule (a_s) est donnée d'après (5).

$$a_s = \frac{1}{N q_\infty} = 31 \times 10^{-16} \text{ cm}^2.$$

Ce chiffre n'est pas loin de $21,5 \times 10^{-16}$, trouvé directement pour la même série grasse. Quand c est petit par rapport à A , les concentrations de surface (q) et de volume (c) sont proportionnelles. Alors il y a équilibre cinétique entre les nombres de molécules qui passent de la surface vers l'intérieur, et en sens contraire. En ce cas, soit :

$$(6) \quad F \equiv \gamma_0 - \gamma \quad \text{et} \quad a \equiv \frac{1}{Nq}.$$

L'équation (5) devient

$$(7) \quad FN a = RT.$$

Cette équation est exactement l'analogue de la loi des gaz; F correspond à la pression, Na au volume (a est la superficie par molécule, N le nombre d'Avogadro, R la constante des gaz, T la température absolue).

Au point de vue cinétique cette équation montre que les molécules absorbées peuvent aider à la diffusion et à l'agitation thermique (mouvement brownien) tout à fait comme une molécule gazeuse, tout en restant partie de la surface de tension. L'ordre de grandeur de F est assez élevé. Par exemple, pour une molécule d'une base $a = 100 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, à $T = 293^\circ$, on trouve d'après l'équation (7) $F = 4$ dynes par centimètre (¹). L'équation (7) ne s'applique plus aux acides élevés de la série grasse. Pour l'acide

(¹) Nous pouvons ajouter que cette théorie donne directement la force répulsive exercée sur une molécule dans une direction quelconque de la surface. En effet, celle-ci est donnée par $F\sqrt{a} = 2 \times 10^{-7}$ dyne.

palmitique par exemple, $F < 0,2$ quand on a $a = 23 \times 10^{-16}$, au lieu de la valeur $F = 17,5$ donnée par l'équation. Ceci montre que la lame n'agit plus comme gaz, mais comme liquide ou solide.

« Toute couche, solide ou liquide, doit posséder une certaine tendance à se répandre sur la surface par diffusion dans la surface de molécules séparées qui suivent la loi des gaz. Cette tendance peut être mesurée comme une « tension de vapeur superficielle ». Avec l'acide palmitique et les autres acides élevés de la série grasse, cette tension est moindre que 0,1 dyne par centimètre. La faible valeur de cette pression est due aux forces attractives entre molécules, forces assez puissantes pour empêcher leur séparation. Ces mêmes forces s'opposent à l'évaporation ou à la dissolution de la lame. Il y a donc des relations intimes entre l'abaissement de la tension superficielle produite par les acides gras, leur tension de vapeur et leur solubilité. »

Mais Langmuir va plus loin et il explique le rapport presque constant entre les valeurs de A , données dans la dernière colonne du Tableau II. Comme dans les phénomènes d'évaporation on a pour la concentration de surface (q)

$$(8) \quad q = kc \exp. \left(\frac{\lambda}{RT} \right),$$

où λ est la décroissance de l'énergie potentielle d'une molécule-gramme en passant de la solution à la surface, c est la concentration de la solution, et k est une constante. Nous étudierons cette équation plus tard au point de vue de la théorie de Perrin. Le rapport entre les valeurs A et A' pour deux acides à la même concentration (faible) est donc

$$(9) \quad \frac{A}{A'} = \exp. \left(\frac{\lambda' - \lambda}{RT} \right).$$

Alors, puisque $\frac{A}{A'} = 3,4$ est constant, on a la même croissance de l'énergie potentielle ($\lambda' - \lambda = 298 \times 10^{-10}$ erg : molécule-gramme) pour chaque groupe CH_2 de l'acide. Ceci signifie que ces groupes occupent des positions similaires, c'est-à-dire qu'ils sont couchés à plat sur la surface, en état dilué.

Avec les mesures de Traube, Langmuir trouve des résultats tout à fait semblables, les grandeurs a_s pour un grand nombre de

surfaces des solutions tombant entre 25 et $50 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. Quand l'effet de l'addition d'un composant est d'élever la tension superficielle, les conditions d'équilibre exigent que la concentration de la surface soit moindre que celle de la solution. Alors la surface est constituée par une seule couche de molécules d'eau. En ce cas on trouve, d'après les résultats discordants de beaucoup d'observations, des valeurs de l'épaisseur de la couche variant de 3,3 à $4,24 \times 10^{-8} \text{ cm}$. On a donc en moyenne pour la hauteur de la molécule d'eau, $\tau = 4 \times 10^{-8} \text{ cm}$, et pour sa base, $a = 7,4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. Pour terminer, il me semble que cette belle étude est très importante au point de vue de la théorie moléculaire.

8. Transformations de surface, théorie de Perrin. — Dans son essai profond sur la cinétique physico-chimique, R. Marcelin ⁽¹⁾ déduit la loi de Dalton concernant la vitesse de vaporisation d'un liquide à température constante,

$$(10) \quad \frac{dm}{dt} = k(c_0 - c)$$

(où le premier terme représente la masse vaporisée par unité de temps, c_0 et c les concentrations de vapeur saturée et à l'instant t , et k une constante) de la définition de l'ensemble canonique donné par Gibbs, définition fondamentale dans la mécanique statistique. Mais pour en déduire la variation de la constante k avec la température, il est forcé d'introduire une nouvelle fonction qu'il appelle l'énergie critique, parce que les molécules ne passent pas d'un état d'équilibre stable à un autre sans posséder une certaine quantité d'énergie en surplus de celles qu'elles possédaient dans l'état d'équilibre primitif. La propriété la plus importante de cette fonction est qu'elle est la même pour les deux états d'équilibre.

Or, une récente théorie de Perrin ⁽²⁾ semble à première vue expliquer tout autrement l'influence de la température sur ces transformations.

Cette théorie, si séduisante par son extrême généralité, repose sur le postulat fondamental suivant :

⁽¹⁾ R. MARCELIN, *Annales de Physique*, t. III, 1915, p. 120-231).

⁽²⁾ J. PERRIN, *Matière et Lumière* (*Annales de Physique*, t. XI, 1919, p. 5-108).

Toute réaction chimique est provoquée par une radiation lumineuse; sa vitesse est déterminée par l'intensité de cette radiation, et ne dépend de la température que dans la mesure où cette intensité en dépend.

Cependant il ne s'agit pas seulement des réactions chimiques, mais de toutes sortes de transformations, électroniques, atomiques, et même moléculaires, comme la vaporisation. La loi de Planck de l'intensité de la radiation donne immédiatement la vitesse de la réaction. L'équilibre entre le gaz et la phase condensée implique l'égalité des vitesses inverses :

$$(11) \quad s c_A \exp. \left(- \frac{H \nu}{RT} \right) = s' c_{A'} \exp. \left(- \frac{H \nu'}{RT} \right),$$

où c_A est la concentration, ν la fréquence critique, s la constante de sensibilité pour l'état A, et où $c_{A'}$, ν' et s' sont les symboles correspondants pour l'état A'. R et T sont des quantités connues : constante des gaz et température, tandis que H est la constante de la loi de Planck ($H = 4 \times 10^{-3}$, sensiblement, en unités C.G.S. par molécule-gramme. L'énergie absorbée par la transformation est donnée par

$$(12) \quad U_{AA'} = H(\nu - \nu').$$

On voit tout de suite que l'équation (11) de Perrin revient pour l'étude de l'absorption à l'équation (8) de Langmuir. On rencontre également la même équation en étudiant la condensation des métaux dans le vide ⁽¹⁾ et le dégagement d'électrons des filaments chauffés ⁽²⁾.

Dans toutes ces transformations on retrouve le même mécanisme. Mais elles ne représentent qu'une petite partie des transformations susceptibles d'explication par le postulat fondamental de Perrin.

D'après cette théorie tout système en équilibre : électronique, atomique ou moléculaire, a une fréquence naturelle de vibrations

(1) Voir I. LANGMUIR, *Journal american chemical Society*, t. XXXV, 1913, p. 122; t. XXXVII, 1915, p. 1144, t. XXXVIII, 1916, 2221.

(2) Voir O.-W. RICHARDSON, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, t. CGI, 1903, p. 516.

électromagnétiques (ν), (qui peut être la synthèse d'un complexe). Pour changer l'état d'équilibre, il faut que le système absorbe une quantité de radiations ($H\nu$), après quoi il tombe dans l'autre état d'équilibre avec un dégagement de radiations ($H\nu'$). Il est évident que cet énoncé n'est peut être que grossier; une première approximation du véritable mécanisme, mais cette possibilité ne fait qu'augmenter la valeur de la théorie.

Enfin on a deux espèces de théories pour expliquer la présence de la fonction exponentielle dans ces phénomènes de transformations : 1^o celles qui sont fondées sur la définition d'un ensemble canonique de systèmes mécaniques, dont la théorie de R. Marcelin est le type; 2^o la théorie de Perrin fondée sur la loi expérimentale de Planck. Or, la loi de Planck a été déduite déjà de la définition de la distribution canonique dans une étude très intéressante de Ratnowsky (¹). Cependant, comme dans toutes les dérivations de la loi de Planck, il introduit un postulat nouveau, à savoir que pour chaque degré de liberté du système, il y a une limite supérieure de l'énergie propre. Celle-ci existe en plus de l'énergie thermique, elle n'est dégagée sous forme de radiation qu'au moment où cette limite est atteinte. Mais ce n'est pas tout à fait une hypothèse de *quanta*, parce qu'elle n'est pas incompatible avec la mécanique classique. D'ailleurs cette hypothèse est suggérée par l'étude des phénomènes photo-électriques et des rayons X. Rappelons (Gibbs) que la définition de l'ensemble canonique semble représenter le cas le plus simple qu'on puisse concevoir. Aussi au point de vue de la mécanique statistique, l'introduction d'une hypothèse de plus, comme celle de Ratnowsky, n'a rien de surprenant.

La théorie de Perrin est donc étroitement liée à la mécanique statistique. Par suite de ces considérations, on ne peut guère douter d'avoir abordé la théorie définitive des phénomènes de transformations. Mais une dernière question se pose : est-il vrai que les systèmes électronique, atomique ou moléculaire ne peuvent agir les uns sur les autres que par l'intermédiaire de radiations. Pour trouver une réponse il faut la chercher au fond de la théorie électronique de la matière. Si les molécules ne sont que des systèmes électromagnétiques, c'est bien par une chose très proche d'une

(¹) S. RATNOWSKY, *Berichte deutschen physik. Ges.*, 1916, p. 263-277.

radiation que se traduit l'action d'un système sur un autre; car les variations du champ électromagnétique d'un système, à cause de l'accélération, se propagent avec la vitesse de la lumière. Le postulat fondamental de Perrin semble ne pas faire autre chose qu'énoncer cette conséquence de la théorie électronique de la matière d'une façon plus vive et plus féconde.

9. Une citation de Gibbs sur les lames liquides. — « Quand un fluide existe sous la forme d'une lame très mince entre d'autres fluides, la grande inégalité de son extension en diverses directions donne naissance à certaines propriétés particulières, même quand l'épaisseur suffit pour que l'intérieur ait les propriétés de la matière en masse. Le cas le plus important est celui où la lame est liquide et les fluides contigus gazeux. Si nous imaginons que la lame se divise en éléments du même ordre de grandeur que son épaisseur, chaque élément s'étendant à travers la lame de surface à surface, il est évident que beaucoup moins de temps sera nécessaire en général pour arriver à l'équilibre approximatif entre les différentes parties d'un tel élément et les gaz contigus, que pour arriver à l'équilibre entre tous les éléments de la lame. Par conséquent, il arrivera un moment, commençant peu après la formation de la lame, pendant lequel les éléments pourront être individuellement considérés comme satisfaisant aux conditions d'équilibre interne et d'équilibre avec les gaz contigus, tandis qu'ils pourront ne pas satisfaire à toutes les conditions d'équilibre les uns avec les autres. C'est quand les changements dus à ce manque d'équilibre complet surviennent si lentement que la lame apparaît en repos, sauf en tant qu'elle s'accommode à un changement des conditions externes auxquelles elle est soumise, que les propriétés caractéristiques de la lame sont le plus frappantes et le plus nettement définies. Ces corps sont traités de ce point de vue. On regarde ces lames comme satisfaisant à une certaine classe bien définie de conditions, mais comme ne satisfaisant pas du tout à certaines autres conditions, nécessaires à l'équilibre complet, par suite desquelles elles sont soumises aux changements graduels qui, à la fin, déterminent leur rupture.

» L'élasticité de la lame (c'est-à-dire l'accroissement de sa tension avec l'extension) s'explique facilement. Il s'ensuit des relations

générales déjà données, que si une lame possède plus d'un composant, les composants qui abaissent la tension se trouveront en plus grande proportion sur la surface. Si la lame s'étend, il n'y aura pas assez de ces corps pour maintenir les mêmes densités de volume et de surface qu'avant, et ce manque produira une certaine augmentation de tension. Il ne s'ensuit pas qu'une lame plus mince a toujours une tension plus grande qu'une lame plus épaisse formée du même liquide. Lorsque les phases à l'intérieur autant qu'à l'extérieur sont les mêmes, et les surfaces des lames également les mêmes, il n'y a pas de différence de tension. Et la tension de la même lame ne sera pas changée non plus, si une partie de l'intérieur s'écoule au bout d'un certain temps sans affecter les surfaces. Si l'épaisseur de la lame se réduit par évaporation, la tension peut être ou augmentée ou diminuée, selon la volatilité relative des divers composants.

» Supposons maintenant que l'épaisseur de la lame soit réduite à la limite où l'intérieur cesse d'avoir les propriétés de la matière en masse. L'élasticité de la lame qui détermine sa stabilité à l'égard de son extension et de sa contraction ne disparaît pas à cette limite. Mais une certaine espèce d'instabilité apparaîtra en général, en vertu de laquelle des inégalités d'épaisseur tendront à s'accroître à cause de courants à l'intérieur de la lame. Ceci amène la destruction de la lame pour la plupart des liquides. Dans une lame d'eau de savon, cette espèce d'instabilité semble se manifester par l'apparition de taches noires. Or, la brusque diminution d'épaisseur qui survient en diverses parties de la lame est arrêtée par quelque cause inconnue, peut-être par des propriétés visqueuses ou gélatineuses, de telle sorte que la rupture de la lame ne s'ensuit pas forcément. »

Cette citation de la discussion trop peu connue de Gibbs ⁽¹⁾ sur les lames liquides montre d'une façon très nette que la tache noire est un phénomène moléculaire, au delà de la possibilité d'une explication d'ordre molaire. Mais ce fait ne nous empêche pas d'employer bon nombre de quantités molaires, telles que l'é-

⁽¹⁾ J.-W. GIBBS, *On the Equilibrium of heterogeneous Substances* (*Scientific Papers*, t. I, p. 300. Résumé, p. 369).

paisseur, la densité, l'indice de réfraction, etc., toujours comme données statistiques, jusqu'à ce que nous soyons arrêtés par le caractère trop grossier de ces concepts.

ÉTUDE QUALITATIVE DES LAMES STRATIFIÉES.

10. Répétition des expériences de Perrin ⁽¹⁾. — Pour bien observer en détail les lames stratifiées à la lumière réfléchie, il faut employer le même dispositif qu'en métallographie. Entre l'oculaire et l'objectif du microscope, et aussi près de l'objectif que possible, est placé un petit prisme à réflexion totale. L'image d'une source lumineuse, comme un arc ou une lampe Nernst, est formée devant le prisme. Les rayons en sont condensés par l'objectif sur la lame qui se trouve au plan-objet du microscope. On voit alors dans l'oculaire l'image de la lame par réflexion.

La lame d'eau de savon est formée sur un trou de 4^{mm} de diamètre fait dans une lame métallique suffisamment plane. On prépare une solution d'oléate de potasse en faisant bouillir un mélange d'acide oléique neutralisé par une solution normale de potasse. Il faut une concentration d'un vingtième environ pour faire des lames durables, mais une concentration d'un quart donne des lames trop épaisses et trop visqueuses pour se stratifier facilement. La présence d'uranine, quoique non absolument nécessaire, aide à la formation des lames stratifiées colorées.

La tache noire, la lame la plus mince qui puisse exister, est de beaucoup la plus stable de toutes les stratifications. Elle se forme toujours avec une facilité extraordinaire, envahissant toute la lame. Les taches grises, dont l'épaisseur croît avec l'éclat, sont moins stables que la tache noire et ne montrent pas la même tendance à envahir les parties plus épaisses de la lame. Nous préférons réserver le mot *tache noire* à la tache la plus mince.

On ne peut pas douter de la discontinuité de la structure de la lame. Chaque tache est de couleur, et donc d'épaisseur, parfaitement uniforme, et la netteté des bords est évidemment limitée

⁽¹⁾ J. PERRIN, *La stratification des lames liquides* (Conférence à Washington, D. C. U. S. A., 1913. et *Annales de Physique*, t. X, 1918, p. 160-184).

seulement par la résolution du microscope. Perrin a désigné chacune de ces taches par le mot *plage*. Ainsi, la tache noire est la plage d'ordre 1, les taches grises, des plages d'ordre 2, 3, 4, ... et ainsi de suite jusqu'à la plage blanche (la plus brillante), après laquelle se trouvent les plages colorées, jaunes, rouges violettes et des couleurs d'ordre supérieur. Dans la partie de la lame de couleur et d'épaisseur graduellement variables, que nous appelons *lame continue*, on a souvent comparé les franges d'interférence aux courbes de niveau sur une carte géographique ou marine. Mais les bords des plages sont ici de vraies lignes de discontinuité dans l'épaisseur de la lame stratifiée, et les plages ont des surfaces vraiment parallèles à la surface de tension de la lame.

Le mouvement brownien des petites gouttelettes liquides sur la tache noire est vivement décrit par Perrin. Ces particules se forment souvent en grand nombre, surtout pendant la contraction de la tache noire. Elles semblent être de la matière en excès comme les gouttelettes sur les couches monomoléculaires d'huile en équilibre avec une surface d'eau (voir § 6). Il y a parfois des disques liquides, assez grands pour montrer une couleur uniforme, et à la fois assez petits pour montrer le mouvement brownien. La teinte plate n'a pas de relation avec le diamètre. Par exemple, des disques rouges ou violets peuvent être presque irrésolubles au microscope, tandis que des disques gris-foncé peuvent être de diamètre vingt fois plus grand, ressemblant aux plages grises d'ordre faible (très minces). Le mouvement brownien encore discernable de ces grands disques montre la faiblesse du frottement entre ceux-ci et la tache noire.

Par la présence des particules on peut suivre les courants dans la tache noire. Ces courants montrent la fluidité de la tache, le manque d'uniformité dans ses diverses parties, et surtout son élasticité à l'égard de la contraction et de l'extension. Par exemple, on voit toutes les particules se précipiter ensemble d'abord vers la droite, puis un peu vers la gauche, s'arrêter brusquement, et continuer leur agitation thermique. Cela provient d'un rajustement après la rupture de quelque plage. Mais on ne voit pas de vibration, l'énergie cinétique s'est dissipée trop vite. Il y a très souvent des courants le long des bords de la tache noire, surtout de ceux qui sont en contact avec la lame continue.

Les particules et les disques tombent sous l'influence de la gra-

tivité, si la lame est verticale. On voit en ce cas un phénomène analogue à celui de la loi de Stokes, mais en deux dimensions. Plus grande est la particule, plus vite elle tombe. Souvent elle pénètre de la tache noire dans une plage grise. Mais on constate toujours une petite difficulté à passer la ligne de discontinuité entre les deux plages. Le mouvement brownien est tout à fait pareil dans les plages grises, sauf que leur éclat masque les très petites particules.

11. Mécanisme de stratification. — L'évolution de chaque lame est unique. La variété en est si grande qu'on ne peut guère donner l'histoire typique de la marche des phénomènes. On est presque forcé d'adopter les méthodes de la biologie, où la plus grande part de l'expérience est hors de tout contrôle. La nature, la concentration, et l'âge de la solution, l'épaisseur initiale de la lame continue, la quantité de liquide disponible, l'intensité de la lumière, la température et l'humidité de l'atmosphère, et même les parties soumises à l'action de la lumière, tout cela à son influence sur la formation de la lame.

Au commencement, la lame continue est blanche, c'est-à-dire épaisse; elle s'amincit après quelques secondes par des courants, très violents à cause de la fluidité, et alors, en quelques parties de la lame, apparaissent les couleurs pâles d'interférence d'ordre très élevé. Ces franges changent incessamment, deviennent plus brillante (d'ordre petit), et tout d'un coup, de petits trous noirs éclatent partout à la fois. Si la lame est trop fluide, les taches noires s'étendent rapidement et envahissent toute la lame, laissant de grosses gouttelettes partout rattachées à un réseau de petites fibres.

Mais souvent la lame continue est déjà visqueuse quand les taches noires apparaissent. Alors celles-ci s'étendent de plus en plus lentement. Les parties continues, entourées de grosses taches noires, deviennent plus visqueuses, et les couleurs d'interférence, d'abord continues, se changent imperceptiblement en plages discontinues si petites que l'œil les discerne à peine. Une fois commencée, la stratification semble s'accroître. La lame est presque en équilibre. Les plages s'agrandissent paisiblement; quelquefois de belles plages couvrent une moitié du champ (grossissement de 300 diamètres). Mais tôt ou tard les taches noires gagnent du terrain aux dépens des autres.

Les larges plages grises se forment le plus souvent avec des solutions diluées d'eau de savon sans matière fluorescente. En effet, on constate facilement qu'un certain type de plages est déterminé par chaque groupe de conditions, sans connaître exactement celles-ci. Par exemple, la répétition de la même opération donne des plages différentes le lendemain que le jour précédent. Ce manque de contrôle expérimental, ce caractère transitoire des plages, et surtout la rupture sans aucun avertissement préalable, rendent très difficile l'étude de ces lames.

L'avance de la tache noire contre les plages grises est intéressante. Elle ne ressemble pas du tout à l'effet de la tension de la plage grise, mais la tache noire semble pousser contre la plage grise. De petits disques gris se forment sur la plage grise, avec plus de facilité quand la lame est plus fluide. Les disques sont absorbés de nouveau dans la plage presque aussitôt que formés. Le même phénomène se produit sur la lame continue si elle est très mince près de la tache noire.

Un des phénomènes les plus curieux est l'existence fréquente d'un réseau de fibres très étroites entre les différentes taches noires. Toute tache noire apparaît de la même épaisseur (plage d'ordre 1), et l'on ne voit pas une raison pour la stabilité relative de ces fibres. Elles se rompent facilement par suite d'une agitation quelconque de la lame. Quand la lame est verticale, le réseau de fibres peut soutenir des agglomérations de plages au milieu de la lame comme une île dans une mer noire tandis que sans ce support, les plages tombent toujours. Si la lame verticale est tournée dans son plan, les plages tombent en bas, souvent rompant les fibres dans leur chute.

12. Lames verticales renfermées. — Les expériences de Johonnot ⁽¹⁾ sur l'effet des brusques variations de pression m'avaient donné l'espérance, vaine d'ailleurs, d'un contrôle expérimental en renfermant la lame dans une cuvette de verre. Pour éviter la réflexion, les surfaces planes du verre étaient placées de façon à ne pas être parallèles à la surface verticale de la lame étudiée. Une quantité variable d'eau de savon, occupant la partie inférieure de

(1) E.-S. JOHONNOT, *Phil. Mag.*, t. XLVII, 1899 p. 501-522; 6^e série, t. II, 1906, p. 746-753.

la cuvette, faisait, au moyen d'un tube en relation avec un réservoir, varier la pression. Dans cette atmosphère saturée et tranquille la lame durait quelques jours. Mais la vie de la lame, toujours fortuite, est réduite par la lumière intense du dispositif.

L'évolution d'une lame verticale renfermée est fort jolie. Toutes les franges d'interférence de la lame continue sont des bandes horizontales qui marchent uniformément de haut en bas l'une après l'autre, jusqu'à la ligne nette qui sépare la lame continue grise de la tache noire. Si l'on tourne la lame dans son plan, toutes les bandes ainsi que la ligne reprennent une direction horizontale comme le fait la surface d'un sirop visqueux dans les mêmes circonstances. C'est une évidence de la viscosité de la lame continue. Mais il y en a d'autres plus frappantes encore.

On cherche partout les plages. Toute la lame est continue, excepté l'énorme tache noire en haut qui grandit toujours. Or, la partie de la lame située dans le champ du microscope, cuite au foyer de la lumière intense, devient à la fois plus mince et plus visqueuse. Par suite de cette inégalité de poids, toute la partie mince se traîne vers le haut. Tout en bas, au bord du trou où s'attache la lame, de petites taches noires se forment très facilement, et se forcent un passage sinueux à travers la lame continue jusqu'à la grande tache noire en haut. Ces taches noires sont si serrées par la lame visqueuse qu'elles prennent toutes sortes de formes et parfois sont arrêtées par des masses durcies.

Il n'y avait pas de difficulté à trouver deux plages grises qui, par leur éclat, pouvaient être les plages d'ordre 5 et 9. En effet, ces deux plages se formaient même quand la lame continue était assez fluide au bord de la tache pendant l'extension rapide de cette tache. Mais les lames stratifiées ne se formaient que très difficilement dans l'atmosphère saturée de la cuvette. En ajoutant beaucoup d'uranine sur l'avis de M. Perrin (peut-être 5 pour 100), j'ai réussi alors à trouver des plages colorées de tous les ordres de l'échelle de Newton, après que la lame était devenue presque stable et assez visqueuse. La différence entre la lame exposée à l'atmosphère sèche du laboratoire et la lame renfermée dans l'atmosphère humide de la cuvette est frappante. Ainsi, la lumière puissante de l'arc électrique a moins d'effet que l'évaporation de la surface de la lame.

On trouve souvent le matin que la lame qui était devenue tout entière une tache noire par l'action de la lumière pendant les expériences du jour précédent est devenue une lame continue colorée par condensation pendant la nuit. La même condensation est aussi visible sous la forme de petites gouttelettes sur les surfaces intérieures de la cuvette. Mais une telle lame colorée se dessèche de nouveau aussi facilement que les gouttelettes, et ne montre pas les mêmes courants que la lame originelle pendant sa formation car elle est mince partout.

Les particules sont très nombreuses sur les taches noires renfermées. Quelquefois il y a assez de particules pour faire une seule lame grise, mais la lame noire est évidemment l'état le plus stable. L'effet des changements de pression était parfaitement net sur la tache noire. Une expansion brusque provoquait une condensation de vapeur sur la tache. D'abord la tache noire devenait grise, mais presque instantanément le liquide condensé se rassemblait autour des particules browniennes qui s'agrandissaient en larges disques gris. Après quelques secondes l'équilibre thermique se rétablissait et les disques se contractaient jusqu'à leur grandeur originelle. Il était sensible que le liquide condensé n'était pas du tout le même que celui de la surface de la tache noire. D'ailleurs, une contraction brusque de la vapeur de la cuvette causait une diminution immédiate de la grandeur des particules browniennes, mais on ne voyait point de changement dans la tache noire.

On ne voit pas en général l'effet de l'expansion ou de la contraction sur les plages colorées parce que l'altération de teinte n'est pas sensible. Mais le changement des plages violettes et pourpres est remarquable. Après la compression brusque elles deviennent momentanément jaunes et blanches tandis que, après l'expansion, elles deviennent bleues et vertes. Ces phénomènes montrent que les plages suivent instantanément les états transitoires de la phase gazeuse, donc qu'elles sont en équilibre avec cette phase ⁽¹⁾.

(1) Voir la discussion de Gibbs, § 9.

ÉPAISSEUR DES LAMES STRATIFIÉES.

13. **Optique des lames minces.** — La lumière réfléchie par une lame dans l'air est composée par moitié de deux parties venant de chacune des faces de la lame. Si l'épaisseur de cette lame est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière, il y aura en général interférence entre ces deux ondes, et la fraction de lumière parallèle réfléchie à l'incidence normale est

$$(13) \quad \frac{I}{I_0} = k \sin^2 \frac{\pi \Delta}{\lambda} = k \sin^2 \frac{\pi}{V} \Delta \nu,$$

où I_0 et I sont respectivement les intensités incidente et réfléchie, λ , ν et V sont la longueur d'onde, la fréquence, et la vitesse de la lumière ($\lambda \nu = V$), Δ est la différence de marche entre les ondes réfléchies par les deux surfaces, et k est une constante de la lame. Pour une lame homogène et les rayons lumineux à la surface

$$(14) \quad \Delta = 2ne,$$

où n est l'indice de réfraction, et e l'épaisseur de la lame. Pour une lame cristallisée (l'axe parallèle à la surface) la différence de marche entre les ondes, ordinaire et extraordinaire, transmises par la lame est

$$(15) \quad \Delta = E(n' - n''),$$

où $(n' - n'')$ est la « biréfringence », la différence entre les deux indices de réfraction n' et n'' , et E est l'épaisseur de la lame cristallisée. Si on place cette lame entre deux nicols croisés, la fraction de lumière transmise est donnée par les équations (13) et (15). En toute rigueur la constante k et les indices n , n' et n'' sont des fonctions de λ ou de ν , mais on peut négliger ces petites variations. Alors on a, à la lumière monochromatique, des bandes d'éclat minimum correspondant aux épaisseurs $\Delta = 0, \lambda, 2\lambda, 3\lambda, \dots$ et des bandes d'éclat maximum pour $\Delta = \frac{\lambda}{2}, \frac{3\lambda}{2}, \frac{5\lambda}{2}, \dots$

La lumière d'une source est distribuée dans le spectre d'une façon assez compliquée, mais pour le moment nous pouvons considérer I_0 comme une constante, et poser $I_0 k = 1$. Or, toutes les couleurs ne

sont pas également visibles à l'œil. La courbe expérimentale de la sensibilité d'un œil moyen ⁽¹⁾ présente un maximum $\nu = 5,41 \times 10^{-14}$ ($\lambda = 555^m\mu$) dans le jaune verdâtre; elle est symétrique par rapport à ce maximum, si l'on porte les fréquences (ν) en abscisse ⁽¹⁾ et la sensibilité tombe à zéro aux extrémités du spectre visible. Cette fonction domine tout phénomène visuel, et le produit de celle-ci par une fonction de distribution d'énergie représente l'effet visuel de la radiation en question, et on l'appelle *courbe de luminosité*.

Pour montrer l'apparence des lames minces, nous avons construit les courbes de luminosité de quelques couleurs du premier ordre de l'échelle de Newton (*fig. 1*).

Quand la lame est très mince, l'écartement des maxima de l'équation (13) est si grand que le premier maximum tombe dans l'ultra-violet, et la courbe d'énergie dans le spectre visible est presque horizontal. Alors la courbe de luminosité ressemble à la courbe de sensibilité elle-même, mais l'éclat est faible, c'est-à-dire que la lame est grise.

Pour le moment admettons que l'épaisseur de la tache noire soit $4,5 \times 10^{-7}\text{cm}$ et celle de chaque plage un multiple entier de celle-ci; alors on voit (*fig. 1*) la tache noire (plage 1), une plage grise (n° 5), etc. Plus la lame est épaisse, plus les maxima sont rapprochés et le premier maximum se déplace vers le rouge, passant par le maximum de visibilité (plage 23, blanc) et l'extrémité rouge du spectre (plage 39, jaune). Puis le deuxième minimum apparaît à l'extrême violet et gagne le maximum de visibilité, donnant la teinte sensible (plage 46, fleur de lin). A ce point, une variation d'épaisseur de $4,5 \times 10^{-7}\text{cm}$, correspondant à une seule plage, produit un changement de couleur remarquable (plage 47, violet).

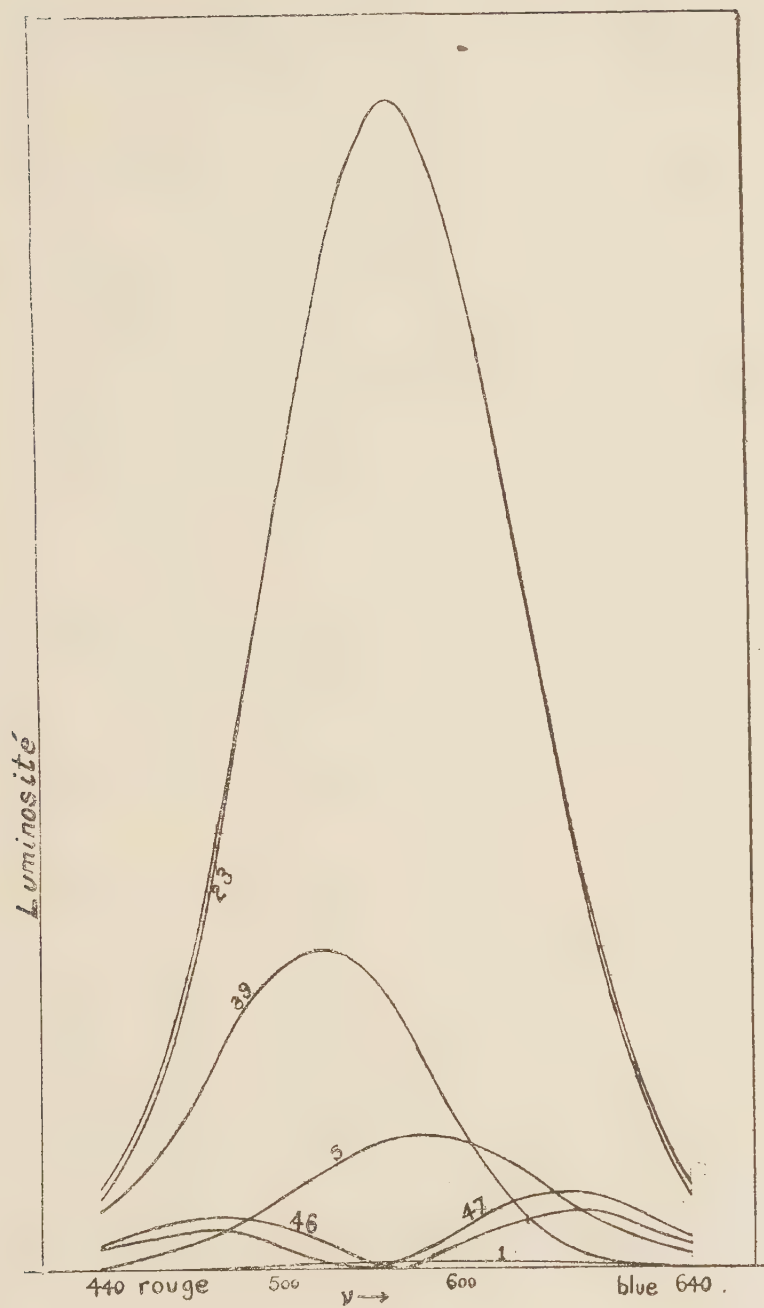
Il est évident qu'on peut pousser l'application de l'équation (13) jusqu'à une couche monomoléculaire. Car au point de vue moléculaire, la réflexion de la lumière est un effet statistique d'éparpillement, Récemment, Strutt ⁽²⁾ a même mesuré la quantité de

⁽¹⁾ W.-W. COBLENTZ et W.-B. EMERSON, *Bureau of Standards Scientific Papers*, t. CCCIII (Bulletin 14, 1917).

⁽¹⁾ I.-G. PRIEST, *Physical Review*, t. II, 1919, p. 498-502.

⁽²⁾ R.-J. STRUTT (maintenant Lord RAYLEIGH), *Proc. Roy. Soc. Londres*, t. XCV, 1918, p. 155-176.

Fig. 1.



lumière éparpillée par les molécules des gaz, qu'il trouve polarisée en accord avec la théorie de son père, Lord Rayleigh. Mais il n'y a pas de raison pour qu'un nombre assez grand de molécules formant une seule couche, ne puisse donner une onde réfléchie tout à fait comme une lame plus épaisse. Seulement on doit prendre garde à l'interprétation des quantités molaires qui entrent dans l'équation (14). Le produit (ne) est « le chemin optique » de Malus. L'épaisseur (e) de la lame est une épaisseur optique dans ce sens qu'elle est définie par un phénomène optique. Cependant, en attendant d'autres méthodes de mesures précises, nous pouvons passer sur ces distinctions.

Il faut déterminer l'indice de réfraction (n) par une équation autre que (14). La plupart des méthodes de mesure d'indices ne sont applicables qu'à la matière en masse. Mais Drude ⁽¹⁾ a déjà appliqué aux lames minces la formule de l'angle de polarisation totale par réflexion :

$$\tan \varphi = n,$$

où φ est l'angle de polarisation totale, et n est l'indice de réfraction. Pour trois lames formées de liquides de la même espèce que le fluide de Plateau ⁽²⁾, il trouve que l'indice de réfraction de la tache noire est inférieur environ de $\frac{1}{140}$ à l'indice de la lame continue épaisse. Voici ses résultats.

TABLEAU III.

Lame.	Partie continue (colorée).	Tache noire.	$n_1 - n_2$.
	Indice n_1 .	Indice n_2 .	
I.....	1,428	1,419	0,0091
II.....	1,432	1,420	0,0116
III.....	1,431	1,420	0,0107

Le faible écart entre ces indices est une évidence expérimentale

⁽¹⁾ P. DRUDE, *Wirkungssphäre der Molekularkräfte* (*Annalen der Physik*, t. XLIII, 1891, p. 158-176).

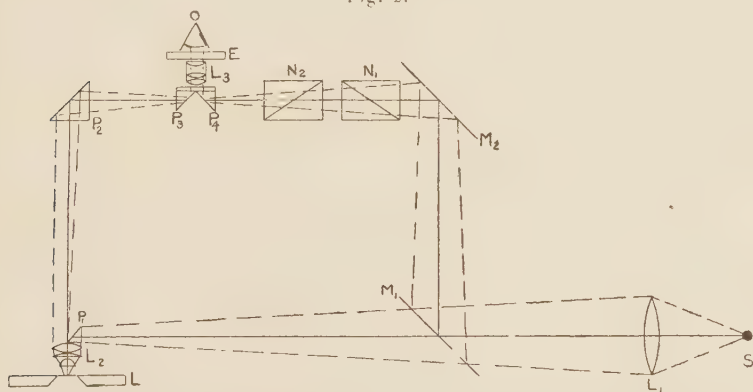
⁽²⁾ Un mélange d'eau de savon de Marseille et de glycérine (voir J. PLATEAU, *Statique des liquides*, t. I, p. 161).

de l'identité des phénomènes de réflexion pour une couche monomoléculaire et pour une lame épaisse. Les valeurs de l'indice elles-mêmes nous donnent une indication sur la constitution de la tache noire que nous allons considérer plus tard.

14. Méthode photométrique. — Dans son Mémoire M. Perrin ⁽¹⁾ a montré comment on peut employer l'équation (13) pour mesurer l'épaisseur des plages par l'intensité de la lumière monochromatique réfléchiée. Cette méthode consiste en une comparaison photométrique entre une plage quelconque et la plage blanche d'éclat maximum pour laquelle on suppose que la différence de marche est de $\Delta = \frac{\lambda}{2}$. La photométrie de précision exige les conditions suivantes : 1^o éclat convenable pour l'œil ; 2^o illumination uniforme ; 3^o juxtaposition précise des deux champs photométriques, de telle sorte que la ligne de séparation disparaisse complètement au moment de l'égalité d'éclat ; 4^o égalité de couleur de même que d'éclat.

Je me suis servi du dispositif dont le schéma est représenté par la figure 2. La source S, une lampe Nernst, donne un champ

Fig. 2.



constant et d'éclat bien uniforme. L'image du filament est formée par une lentille L_1 devant le petit prisme P_1 , au-dessus de l'objectif L_2

⁽¹⁾ J. PERRIN, *Stratification des lames liquides* (Annales de Physique, t. X, 1918, p. 176).

du microscope, et en même temps devant le prisme P_4 du champ de comparaison, au moyen des miroirs M_1 et M_2 . Pour faire varier l'éclat du champ de comparaison, on fait tourner le nicol N_2 par rapport au nicol N_1 .

L'objectif L_2 avait une distance focale de 16^{mm}, et donnait avec l'oculaire n° 18 de Zeiss un grossissement 300. Au foyer de l'oculaire étaient juxtaposées les arêtes des deux prisons P_3 et P_4 . J'ai essayé, pour juxtaposer les deux champs, le biprisme de Lummer et Brodhun; mais l'oculaire n° 18 était trop fort pour cet appareil. La symétrie des deux prismes P_3 et P_4 semblait un avantage, malgré la ligne très large séparant les deux moitiés du champ d'observation. Entre l'oculaire L_3 et l'œil O on mettait un écran pour rendre la lumière monochromatique. C'était un « Wratten Filter » n° 74 et la lumière verte transmise s'étendait de 518^{mμ} à 559^{mμ}, maximum $\lambda = 538^{\text{m}\mu}$.

On ne peut pas éviter la lumière parasite réfléchiée par les lentilles de l'objectif L_2 ni le manque d'uniformité complète d'éclat due à l'asymétrie des faisceaux. Mais ces défauts n'ont pas introduit d'erreurs dans les mesures. En effet, avec la présence d'une lumière parasite en quantité constante, k_1 dans le champ du microscope, k_2 dans le champ de comparaison (des nicols, etc), on a d'après l'équation (13) et la loi des nicols

$$(16) \quad \sin^2 \frac{\pi \Delta}{\lambda} + k_1 = k \sin^2 \theta + k_2.$$

Quand il n'y a pas de lame, $\Delta = 0$, et $\theta = \theta_0$, et

$$(17) \quad k_1 - k_2 = k \sin^2 \theta_0.$$

Pour la plage blanche (la plus brillante),

$$(18) \quad \Delta = \frac{\lambda}{2} \quad \text{et} \quad \theta = \theta_m \quad \text{et} \quad 1 = (k \sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta_0).$$

Des équations (16), (17), (18), on tire pour une plage quelconque,

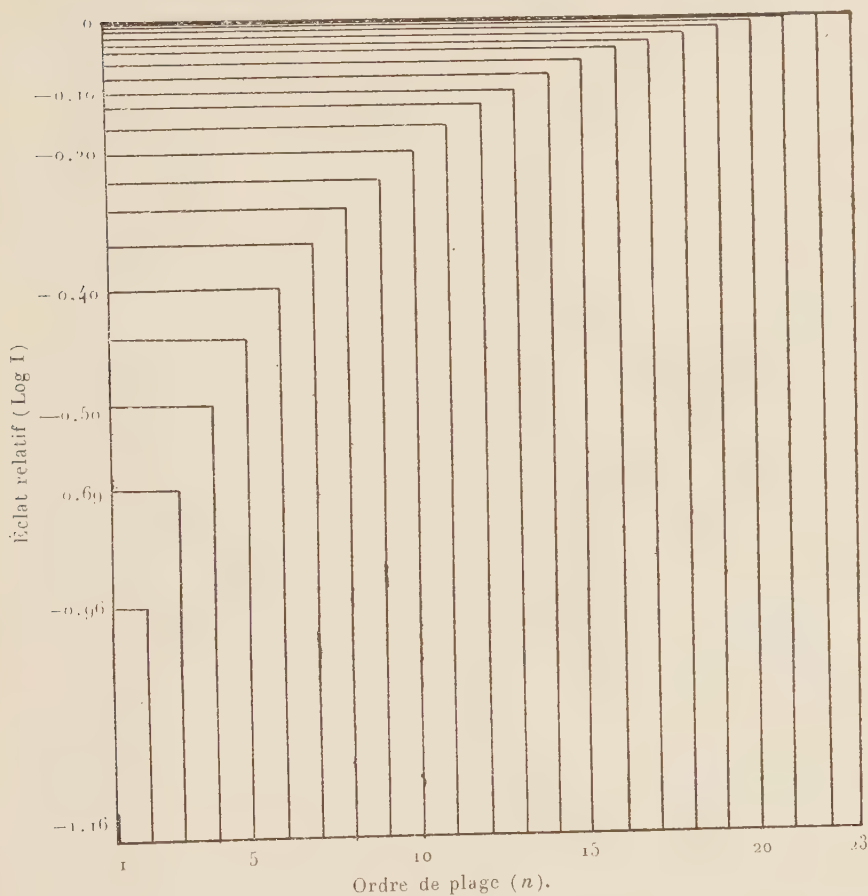
$$(19) \quad \sin^2 \frac{\pi \Delta}{\lambda} = \frac{\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0}{\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta_0}.$$

On peut donc mesurer la quantité Δ , avec trois observations du complément de l'angle des sections principales des deux nicols

N_1 et N_2 : θ_m , observation de la plage blanche, θ_0 , observation sans lame, et θ , observation de la plage en question. On voit que le résultat est indépendant de toute lumière parasite quelconque constante.

D'ailleurs l'erreur introduite en choisissant la plage blanche n'est pas la différence d'épaisseur entre la plage choisie et une lame pour laquelle vraiment $\Delta = \frac{\lambda}{2}$, mais seulement la diffé-

Fig. 3.



Éclat relatif des plages. Lumière monochromatique.

rence d'éclat entre ces lames. Or, l'éclat ne varie que très lentement à son maximum. On voit ceci tout de suite dans la figure 3. On

voit de même pourquoi M. Perrin ⁽¹⁾ n'a pas pu dénombrer exactement les plages. On ne peut guère distinguer les plages 21, 22, 23, etc., parce que leur éclat est presque le même.

J'ai mesuré d'abord quelques lames épaisses de verre et de mica pour déterminer la précision photométrique. Dans ces mesures, l'erreur moyenne d'une seule observation a été $\pm 0,43$, la différence maximum entre deux observations 1,7. Ceci implique une erreur pour Δ de 6 pour 100 ou, pour la moyenne de dix observations de l'épaisseur, 2 pour 100. Ce n'est pas là une grande précision en photométrie, mais le fort grossissement du microscope empêchait un meilleur dispositif. La précision des mesures des plages variait beaucoup selon leur éclat, grandeur, mouvement et durée. On voit d'après l'équation (19) que même avec une précision photométrique constante, la méthode devient imprécise pour des plages trop minces ou trop épaisses.

Johonnot ⁽²⁾ employait deux sources lumineuses (manchons à incandescence) dans ses déterminations photométriques de l'épaisseur de la tache noire. Mais les variations relatives de ces deux sources entre directement comme erreurs forfuites dans les résultats. Nous avons évité ces erreurs par l'utilisation d'une seule source. Mais alors les deux champs pourraient être les images de deux parties séparées de la source à des températures un peu différentes. Or, les mesures des lames de verre n'ont pas montré la moindre variation pendant 10 minutes.

La formule (14) donne l'épaisseur quand les rayons traversent normalement les surfaces de la lame. Or, les rayons du prisme P₁ (fig. 2), traversant les zones périphériques de l'objectif L₂, sont incidentes sous des angles qui varient depuis zéro jusqu'à l'ouverture de l'objectif. La formule (14) devient dans ce cas

$$(20) \quad \Delta = 2e \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}.$$

En intégrant l'effet des diverses zones de l'objectif sur un faisceau uniforme, j'ai obtenu la formule approximative

$$(21) \quad \Delta = 2e \sqrt{n^2 - \frac{1}{2} \sin^2 \alpha},$$

ou $\sin \alpha$ est l'ouverture numérique de l'objectif.

⁽¹⁾ *Loc. cit.* [voir note ⁽¹⁾, p. 27].

⁽²⁾ *Loc. cit.* [voir note ⁽¹⁾, p. 20].

En adoptant l'indice de réfraction de l'eau ($n = 1,33$) d'accord avec Johonnot et Perrin, cela donne pour l'objectif de 16^{mm}, ($\sin \alpha = 0,30$), $\Delta = 2,62e$, et pour l'objectif de 8^{mm} ($\sin \alpha = 0,65$) $\Delta = 2,50e$, corrections respectivement de 1,6 et 6,4 pour 100.

Donc le rapport entre les valeurs de Δ pour la même lame données par les deux objectifs doit être $\frac{\Delta_{16}}{\Delta_8} = 1,05$. J'ai trouvé expérimentalement (30 observations avec chaque objectif) le rapport $\frac{\Delta_{16}}{\Delta_8} = 1,10$. Il est évident que la lumière est concentrée dans les zones périphériques de l'objectif. Pour éviter autant que possible cette correction, j'ai employé l'objectif de 16^{mm}.

Le procédé expérimental est le suivant : on forme la lame, on attend jusqu'à l'apparition des belles plages, on fait alors une dizaine d'observations sur la plage blanche (la plus brillante), la tache noire, et les taches grises, revenant quelquefois à la plage blanche pendant les observations, jusqu'à ce que la lame crève. Alors on mesure θ_0 pour éliminer l'influence de la lumière parasite. Mais la durée d'une lame étant trop courte pour faire assez d'observations, j'ai donc groupé toutes les mesures de θ_m et θ_0 dans une seule moyenne pour toutes les lames d'une expérience. Les observations étaient très fatigantes pour l'œil, et la plupart des lames ne donnaient pas de belles plages.

La mesure de l'épaisseur des plages d'ordre faible est faite d'après les équations (19 et (21), exprimées pour le calcul logarithmique sous la forme

$$(22) \quad \sin^2 \varphi = \frac{\sin(\theta_+ + \theta_0) \sin(\theta_- - \theta_0)}{\sin(\theta_m + \theta_0) \sin(\theta_m - \theta_0)},$$

et l'épaisseur $e = 1,14 \varphi \times 10^{-7}$ cm quand φ est en degrés. Pour les plages d'ordre élevé, quand $\theta > 10^\circ$, $\theta_m > 35^\circ$ et $\theta_0 < 2^\circ,5$, la simple formule approximative

$$(23) \quad \sin \varphi = \frac{\sin \theta}{\sin \theta_m}$$

suffit avec une erreur de moins de 3 pour 100. Dans le cas où $\theta_m = 90^\circ$, l'équation (23) se réduit à

$$e = 1,14 \theta \times 10^{-7} \text{ cm,}$$

mais on ne peut pas mettre exactement $\theta_m = 90^\circ$, parce que les

variations de l'éclat sont très lentes par rapport au déplacement des nicols. Néanmoins, on a d'après (23), pour les valeurs de θ_m assez grandes et de θ assez petites, la formule approximative

$$(24) \quad \delta e = \frac{1,14 \cdot 10^{-7}}{\sin \theta_m} \delta \theta.$$

Cette équation donne les différences d'épaisseur de deux plages, indépendamment des valeurs absolues de celles-ci. Comme sur un escalier on peut mesurer les différences de hauteur des marches sans tenir compte de la hauteur totale, on peut ici, de la même façon, éprouver la constance des échelons, δe , quelle que soit l'épaisseur e , des plages.

Mais pour les plages brillantes, la mesure des angles θ devient imprécise. Par conséquent, on ne peut appliquer l'équation (24) qu'aux plages d'éclat moyen pour lesquelles la lumière parasite est négligeable.

15. Vérification des hypothèses de Perrin. — Dans l'Introduction, nous avons cité l'hypothèse de Perrin, que « l'épaisseur de chaque plage est un multiple entier d'une épaisseur élémentaire, voisine de 5 millimicrons ». Donc l'épaisseur e_n de la plage n est donnée par

$$(25) \quad e_n = n e_1,$$

où e_1 est l'épaisseur élémentaire, voisine de 5×10^{-7} cm. Pour éprouver cette loi de Perrin, on a une série de données numériques e , et il faut essayer les nombres entiers n . L'épaisseur e_1 est le plus grand commun diviseur des nombres idéaux e_n , dont les valeurs e ne sont que des approximations expérimentales. On trouve une valeur d'essai de e_1 , par les différences entre les données e , puis on choisit les nombres entiers n les plus proches des rapports $\frac{e}{e_1}$.

La moyenne des rapports $\frac{e}{n}$ ainsi trouvée donne une valeur plus proche de e_1 . Les valeurs de $\frac{e}{n}$ ne peuvent pas varier de plus de $\frac{e_1}{n}$, quelle que soit la valeur de e , à cause de la méthode de calcul. Par conséquent les valeurs de e pour lequel n est élevé n'ont pas beaucoup d'influence sur la moyenne e_1 . On répète le procédé d'approximation jusqu'à ce que les nombres entiers n restent invariables. Alors les différences $\left(\frac{e}{e_1} - n\right)$ donnent l'écart avec la

loi des multiples. Cette méthode n'est bonne que pour les premières plages (valeurs petites de n).

Pour les plages d'ordre élevé on peut appliquer la formule (24) des différences de δe . Alors l'équation (25) devient

$$(26) \quad \delta_n e = \delta n e_1,$$

où δn est un nombre entier, puisque les n sont entiers. Le calcul, en ce cas, est tout à fait semblable à celui des valeurs de n .

On voit sur le Tableau IV les résultats de trois expériences sur les trois premières plages, la tache noire, les plages 2 et 3. Dans la première colonne, on trouve le nombre d'observations (ω) de l'angle des nicols (θ) donné dans la deuxième. Dans la troisième colonne se trouvent les épaisseurs (e), calculées d'après l'équation (22), puis l'ordre (n) supposé des plages, les épaisseurs élémentaires correspondantes $\left(\frac{e}{n}\right)$, et enfin les écarts avec la loi des multiples $\left(\frac{e}{e_1} - n\right)$.

TABLEAU IV.

Nombre d'observations ω .	Angle des nicols θ .	Épaisseur e (10^{-7} cm).	Ordre de la plage n .	$\frac{e}{n}$ (10^{-7} cm)	$\left(\frac{e}{e_1} - n\right)$.
<i>Expérience I.</i>					
28	$\theta_m = 52,5$	($\theta_0 = 3,2$)			
3	4,4	4,3	1	4,3	0,09
8	4,6	4,8		4,8	0,01
6	4,7	4,9		4,9	0,03
17				$e_1 = 4,75$	$\pm 0,03$
<i>Expérience II.</i>					
31	$\theta_m = 45,0$	($\theta_0 = 2,9$)			
2	5,9	8,3	2	4,15	0,14
7	6,2	8,9		4,45	0,00
5	9,0	13,8	3	4,60	0,10
14				$e_1 = 4,46$	$\pm 0,06$
<i>Expérience III.</i>					
28	$\theta_m = 49,4$	($\theta_0 = 2,9$)			
4	3,9	3,9	1	3,9	0,13
11	4,2	4,6		4,6	0,02
5	4,3	4,8		4,8	0,07
4	6,4	8,6	2	4,3	0,09
5	6,7	9,1		4,55	0,02
6	9,5	13,7	3	4,57	0,04
33				$e_1 = 4,50$	$\pm 0,05$

On voit que la loi (25) de Perrin est suivie très nettement pour les premières plages. Les différences entre les valeurs moyennes de e , sont dues aux erreurs expérimentales. Pour les plages d'ordre élevé, la méthode des différences est préférable. Les résultats d'une expérience sur les plages d'ordre 4 à 8, de moyenne 7, se trouvent dans le Tableau V. Ces plages ne sont pas aussi stables que les trois précédentes, et l'on ne peut pas faire assez d'observations pour obtenir une bonne moyenne. On voit dans la première colonne le nombre d'observations de celle des deux plages pour laquelle ce nombre est le moindre; dans la deuxième, les différences entre les valeurs de θ pour deux plages consécutives (ou voisines) et, dans les suivantes, la réduction déjà expliquée.

TABLEAU V.

Plages d'ordre 4 à 8.

ω .	$\delta\theta$.	δn .	$\frac{\delta\theta}{\delta n}$.	$\left(\frac{\delta\theta}{\theta_1} - \delta n\right)$.
4.....	3,1	1	3,1	0,13
2.....	4,1		4,1	0,15
3.....	5,3		5,3	0,48
1.....	5,8	2	2,9	0,38
1.....	5,9		3,0	0,35
3.....	6,1		3,1	0,30
4.....	6,3		3,2	0,24
3.....	6,8		3,4	0,10
8.....	7,2		3,6	0,01
4.....	7,6		3,8	0,12
6.....	7,9		4,0	0,21
5.....	9,6	3	3,2	0,32
2.....	10,5		3,5	0,07
5.....	10,7		3,6	0,01
1.....	11,1		3,7	0,10
5.....	13,8	4	3,5	0,15
1.....	15,9		4,0	0,44
2.....	17,6	5	3,5	0,09
60.....	$\theta_m = 71,4$		$\theta_1 = 3,58$	$\pm 0,17$

$$\sin \theta_m = 0,95,$$

$$e_1 = 1,2\theta_1 = 4,31 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$$

Pour ces plages on est donc en accord avec la loi des multiples. Les erreurs d'expérience gênent la netteté de la confirmation, et

pour les plages plus brillantes, les difficultés expérimentales sont plus graves encore. Sans doute les écarts entre les valeurs de e_1 obtenues par les expériences individuelles sont-ils dus aux erreurs dans la détermination de la plage blanche (θ_m). On peut éliminer cette erreur en groupant les observations. Pour faciliter le calcul, on les range par ordre de grandeur croissante, et puis on prend les moyennes par groupes de dix. Les résultats de ce calcul sont résumés dans le Tableau VI.

TABLEAU VI.
Groupes de 10 observations.

Épaisseur e .	Numéro des plages n .	$\frac{e}{n}$.	$\left(\frac{e}{e_1} - n\right)$.
2,5.....	1	2,5	0,44
3,0.....		3,0	33
3,4.....		3,4	24
3,9.....		3,9	13
4,1.....		4,1	09
4,2.....		4,2	07
4,4.....		4,4	02
4,7.....		4,7	04
4,8.....		4,8	07
5,0.....		5,0	11
5,6.....	2	5,6	24
6,5.....		6,5	0,44
8,1.....		4,05	0,20
8,9.....		4,45	02
9,7.....	3	4,85	16
11,0.....		5,50	44
12,4.....		4,13	24
13,6.....		4,53	02
13,7.....	4	4,57	04
15,1.....		5,03	35
17,9.....		4,47	02
18,7.....		4,67	15
19,4.....	5	4,85	31
20,8.....		4,16	38
21,3.....		4,26	26
21,7.....		4,34	18
22,2.....		4,44	06
22,2.....		4,44	06
22,8.....		4,56	06

TABLEAU VI (*suite*).
Groupes de 10 observations.

Épaisseur e .	Numéro des plages n .	$\frac{e}{n}$.	$\left(\frac{e}{e_1} - n\right)$.
24,7.....	6	4,94	49
26,3.....		4,38	16
26,9.....		4,48	02
28,5.....		4,75	34
28,9.....	7	4,82	42
29,3.....		4,18	49
31,4.....		4,49	03
33,7.....		4,81	49
36,1.....	8	4,51	03
37,8.....		4,73	40
40,3.....	9	4,47	05
40,6.....		4,51	03
41,3.....	10	4,59	18
42,1.....		4,68	35
42,4.....		4,71	43
46,3.....		4,63	28
48,6.....	11	4,42	20
49,4.....		4,49	02
52,2.....	12	4,35	40
59,1.....	13	4,55	13
63,4.....	14	4,53	08
77,3.....	17	4,54	17
79,3.....	18	4,40	0,39
		$e_1 = 4,49$	$\pm 0,19$

On ne peut douter de la confirmation de la loi (25) de Perrin, malgré les erreurs expérimentales. Pour la tache noire (page 1) on peut former une véritable courbe des erreurs pour les 120 observations autour de la valeur moyenne 4,34 assez proche de l'épaisseur élémentaire $e_1 = 4,49 \times 10^{-7}$ cm. Rappelons que l'éclat de la tache noire est inférieur à $\frac{1}{500}$ de celui de la page blanche, c'est-à-dire pas loin du seuil de la vision, et de plus que près de la moitié de cet éclat est dû à la lumière parasite, et nous ne nous trouverons pas surpris de ces erreurs d'expérience.

Les résultats moyens pour chaque plage sont résumés dans le Tableau VII. La faible différence entre les deux écarts moyens

des n , $\pm 0,19$ dans le Tableau VI et $\pm 0,10$ dans le Tableau VII, est due au petit nombre des observations. Mais pour la tache noire, l'écart 0,03 est beaucoup plus petit que 0,19, l'écart moyen des douze valeurs pour cette tache dans le Tableau VI.

TABLEAU VII.

Nombre d'observations ω .	Épaisseur moyenne e_n (10^{-3} cm).	Numéro des plages n .	$\frac{e_n}{n}$.	$\left(\frac{e_n}{e_1} - n\right)$.
120.....	4,34	1	4,34	0,03
40.....	9,42	2	4,71	09
40.....	13,71	3	4,57	05
30.....	18,68	4	4,67	15
70.....	22,25	5	4,45	05
40.....	27,66	6	4,61	15
30.....	31,43	7	4,49	01
20.....	36,96	8	4,62	21
50.....	41,31	9	4,59	19
10.....	46,30	10	4,63	29
20.....	49,06	11	4,46	10
10.....	52,20	12	4,35	40
4.....	59,15	13	4,55	14
10.....	63,42	14	4,53	10
10.....	77,18	17	4,54	14
10.....	79,20	18	4,40	0,40
			$e_1 = 4,19$	$\pm 0,10$

A cause de la méthode de calcul employée, cet écart ne peut pas excéder 0,50, quelle que soit la loi de distribution des épaisseurs et si les épaisseurs étaient distribuées uniformément, c'est-à-dire tout a fait par hasard, la valeur de l'écart serait 0,25. Les nombres trouvés, quoique encore assez grands, démontrent que l'accord avec la loi de Perrin n'est point du tout accidentel.

16. Méthode colorimétrique. — En Minéralogie, on a employé depuis longtemps les couleurs d'interférence de Newton pour mesurer la biréfringence des minéraux en lames minces. R. Marcelin ⁽¹⁾ a appliqué cette méthode à la détermination des

(¹) R. MARCELIN, *Structure des cristaux en lames très minces : Nouvelle détermination expérimentale des grandeurs moléculaires* (Annales de Physique t. X 1918 p. 189-194).

variations d'épaisseur des lames de clivage de mica. Il employait le comparateur de Michel Lévy pour les couleurs de comparaison, produites au moyen d'une lame de quartz, taillée en biseau (l'axe parallèle à la surface) et placée entre deux nicols croisés. On peut mesurer de la même façon les variations d'épaisseur des plages de couleur dans la région des teintes sensibles.

On déplace le quartz jusqu'à ce qu'on ait obtenu l'épaisseur où la teinte est la même que celle de la plage. A ce point, les différences de marche Δ sont égales, et si χ est le déplacement, on a d'après les équations (14) et (15)

$$(27) \quad \Delta = 2ne = a\chi + b.$$

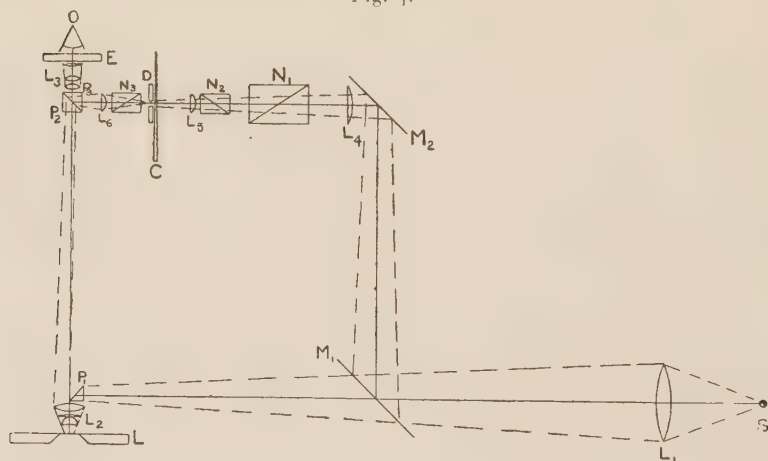
Pour une variation d'épaisseur δe , on a

$$(28) \quad \delta\Delta = 2n\delta e = a\delta\chi.$$

J'ai déterminé la constante a de l'appareil en mesurant les minima correspondant à $\Delta = \lambda$ et $\Delta = 2\lambda$, avec les écrans monochromatiques de Wratten.

Le dispositif, presque le même que pour la méthode photométrique, est donné schématiquement par la figure 3. Comme source

Fig. 1.



lumineuse était employé un filament de tungstène. Le prisme de quartz, C, est placé devant un diaphragme d'ouverture très

petite, D, entre les deux nicols N_2 et N_3 , et l'on variait l'intensité de la lumière au moyen du nicol N_4 . Les lentilles L_4 , L_5 , et L_6 projetaient l'image du filament, d'abord sur le diaphragme D, et puis sur le biprisme P_2P_3 . Ce biprisme est fait de deux prismes collés à réflexion totale. Une lame d'argent entre les prismes P_2 et P_3 à bord droit divise le champ d'observation en deux moitiés. Mais l'image de diffraction de ce bord, formée par l'oculaire n° 18, gênait beaucoup les observations.

La lumière parasite produit une erreur impossible à évaluer dans la méthode colorimétrique, car, presque blanche, elle se superpose à la couleur de la plage. En effet, j'ai toujours constaté un manque d'égalité parfaite entre les couleurs des deux champs. De plus l'extrême sensibilité des teintes aux variations de couleur exigeait que la lumière soit tout à fait la même dans les deux champs. J'ai même remarqué un changement de teinte produit par le moindre mouvement du miroir M_2 du aux aberrations chromatiques ou aux variations de couleur des diverses parties du faisceau d'illumination. Wright ⁽¹⁾ a signalé déjà certaines difficultés de cet ordre dans la mesure de la biréfringence des minéraux.

La détermination chaque jour avant chaque expérience de la constante des équations (27) et (28) donnait la valeur moyenne (avec $2n = 2,62$, voir § 14) $\frac{a}{2n} = -0,626$, dont l'écart maximum était 0,002. A cause de l'instabilité extrême des plages colorées, leur position, leur forme et leur couleur changeaient si vite que je n'ai pu que rarement obtenir plus d'une observation sur la même plage. Pour la première approximation de la valeur $e_1 = 0,626\chi_1 \times 10^{-7}$ cm, de l'épaisseur élémentaire, j'ai calculé les différences entre les observations dans l'ordre des mesures, puis j'ai rangé ces différences par ordre de grandeur, et enfin j'ai calculé χ_1 de la même façon que θ_1 dans la méthode photométrique. Les 67 premières observations m'ont donné $\chi_1 = 6,78$, les 31 observations du jour suivant $\chi_1 = 6,77$. De ces chiffres on déduit la valeur $e_1 = 4,24 \times 10^{-7}$ cm, assez proche de la valeur $e_1 = 4,5 \times 10^{-7}$ cm des mesures photométriques.

(1) F.-E. WRIGHT, *The Methods of petrographic microscopic Research*, p. 108. Carnegie Institution, Washington, D. C., 1911.

Mais pour avoir une moyenne plus exacte de χ_1 , j'ai rassemblé toutes les observations en groupes de 10, choisissant comme base la teinte pourpre sensible pour laquelle il y avait 10 observations identiques, $\chi = 655$. Alors j'ai appliqué la même méthode d'approximation que dans le paragraphe 15, commençant par $\chi_1 = 6,8$, dont les résultats sont représentés dans le Tableau VIII.

TABLEAU VIII.

Groupes de 10 observations.

χ .	$\delta\chi$.	δn .	$\frac{\delta\chi}{\delta n}$.	$\left(\frac{\delta\chi}{\chi_1} - \delta n\right)$.
610,0.....	44,9	7	6,41	0,25
621,4.....	33,5	5	6,70	03
626,9.....	28,0	4	7,00	21
631,6.....	23,3	3	7,78	50
634,6.....	20,3		6,78	05
635,9.....	19,0		6,33	15
638,8.....	16,1	2	8,05	42
640,4.....	14,5		7,25	18
643,1.....	11,8		5,90	23
645,5.....	9,4	1	9,4	41
647,7.....	7,2		7,2	08
651,0.....	3,9		3,9	41
653,1.....	} Moyenne $\chi = 654,9$ (base de groupement)			
655,0.....				
656,7.....				
660,6.....	5,7	1	5,7	14
665,7.....	10,8	2	5,40	38
672,2.....	17,3	3	5,78	40
682,4.....	27,5	4	6,88	0,13
			$\chi_1 = 6,66$	$\pm 0,25$

$$e_1 = 0,626\chi_1 - 4,17 \times 10^{-7} \text{ cm.}$$

L'écart moyen de $\left(\frac{\delta\chi}{\chi_1} - \delta n\right) \pm 0,25$ n'est pas du tout rassurant. Mais l'amélioration est remarquable dans les résultats moyens obtenus pour chaque page, donnés dans le Tableau IX. Ici l'écart moyen est $\pm 0,04$, nombre meilleur que $\pm 0,10$, pour les moyennes photométriques.

TABLEAU IX.

Moyennes pour chaque plage.

ω .	$\delta\chi$.	δn .	$\frac{\delta\chi}{\delta n}$.	$\left(\frac{\delta\chi}{\chi_1} - \delta n\right)$.
40.....	6,55	1	6,55	0,02
40.....	13,30	2	6,66	00
40.....	19,98	3	6,66	00
20.....	27,75	4	6,94	16
10.....	33,50	5	6,70	03
10.....	44,90	7	6,41	0,25
			$\chi_1 = 6,66$	$\pm 0,04$

$$e_1 = 4,17 \times 10^{-7} \text{ cm.}$$

La valeur moyenne $\chi_1 = 6,66$ donne pour l'épaisseur élémentaire $e_1 = 4,17 \times 10^{-7} \text{ cm.}$ Donc pour les plages d'ordre 45-50, d'une épaisseur de 2 à $2,2 \times 10^{-5} \text{ cm.}$ la variation d'épaisseur de plage en plage est encore de $4,2 \times 10^{-7} \text{ cm.}$ presque la même que pour les plages grises pour lesquelles la variation est de $4,5 \times 10^{-7} \text{ cm.}$ environ.

J'ai fait quelques observations sur les plages d'épaisseur de 4 à $4,4 \times 10^{-5} \text{ cm}$ dans la région de la teinte sensible du deuxième ordre. Les différences, prises dans l'ordre des mesures, puis rangées par ordre de grandeur, sont présentées dans la première colonne du Tableau X. Ces résultats fournissent l'épaisseur moyenne $e_1 = 4,34 \times 10^{-7} \text{ cm.}$ assez proche des autres épaisseurs élémentaires. L'écart $\pm 0,18$ est moindre que pour le premier ordre avec dix fois plus d'observations. D'ailleurs les écarts des moyennes pour $n = 1$ et $n = 2$ sont respectivement $\pm 0,03$ et $\pm 0,01$.

TABLEAU X.

Plages colorées du deuxième ordre.

$\delta\chi.$	$\delta n.$	$\frac{\delta\chi}{\delta n}.$	$\left(\frac{\delta\chi}{\chi_1} - \delta n\right).$
6.....	1	6	0,13
6.....		6	13
7.....		7	01
8.....		8	15
11.....	2	5,5	41
13.....		6,5	12
13.....		6,5	0,12
13.....		6,5	12
14.....		7,0	02
15.....		7,5	16
16.....		8,0	31
16.....		8,0	31
19.....	3	6,3	26
23.....		7,7	18
25.....	4	6,3	39
42.....	6	7,0	06
50.....	7	7,1	21
56.....	8	7,0	0,08
		$\chi_1 = 6,93$	$\pm 0,18$

$$e_1 = 4,34 \times 10^{-7} \text{ cm.}$$

17. Lames stratifiées de substances diverses. — M. Perrin a réussi à faire des lames stratifiées d'un nombre assez grand de substances diverses. Il m'a procuré quelques liquides, mélanges de glycérine avec assez d'uranine pour se bien stratifier, et avec un peu d'oléate de soude et d'eau.

Pour comparer les épaisseurs des plages correspondantes de ces liquides, j'ai mesuré l'une après l'autre les trois solutions :

(1) 5 pour 100 d'oléate de potasse dans l'eau ; (2) 75 pour 100 de glycérine, 5 pour 100 d'eau et 20 pour 100 d'uranine ; (3) 55 pour 100 de glycérine, 25 pour 100 de sucre, 15 pour 100 d'uranine et 5 pour 100 d'oléate de potasse (presque sans eau) dans une seule expérience (méthode photométrique). Les résultats sont résumés dans le Tableau XI.

TABLEAU XI.

ω .	θ .	$\frac{e}{n}$ (10^{-1} cm).	n .	$\frac{e}{n}$ (10^{-1} cm).	$\left(\frac{e}{e_1} - n\right)$.
------------	------------	-----------------------------------	-------	-----------------------------------	------------------------------------

5 pour 100 oléate de potasse.

23.....	$\theta_m = 46,1$	$\theta_0 = 0,55$			
11.....	2,88	4,50	1	4,50	0,02
6.....	3,10	4,85		4,85	10
7.....	4,99	7,9	2	3,95	21
10.....	8,58	13,6	3	4,53	08
6.....	10,5	16,6	4	4,15	24
2.....	20,8	32,5	7	4,64	36
5.....	21,8	35,4	8	4,43	02
6.....	41,0	75,0	17	4,41	0,01
53				$e_1 = 4,42$	$\pm 0,10$

75 pour 100 glycérine.

10.....	$\theta_m = 50,4$	$\theta_0 = 0,55$			
10.....	2,90	4,22	1	4,22	0,04
6.....	6,68	9,93	2	4,97	0,10
				$e_1 = 4,50$	$\pm 0,06$

55 pour 100 glycérine + 25 pour 100 sucre.

24.....	$\theta_m = 57,4$	$\theta_0 = 0,55$			
10.....	3,05	4,05	1	4,05	0,09
10.....	3,31	4,39		4,39	02
5.....	3,52	4,74		4,74	06
10.....	3,70	4,91		4,91	10
4.....	6,28	8,5	2	4,25	0,10
				$e_1 = 4,47$	$\pm 0,07$

On ne trouve aucune évidence de variation de l'épaisseur élémentaire e_1 . En effet la constance de e_1 est meilleure que la précision des mesures et dans le Tableau XII on ne trouve pas la même valeur de e_1 pour la solution de 75 pour 100 de glycérine. Ce Tableau représente deux expériences photométriques sur deux liquides contenant presque la même proportion de glycérine. L'écart avec la loi des multiples est assez petit et les résultats de ce Tableau et du dernier fournissent une confirmation frappante de cette loi. Les plages grises de glycérine sont très stables, et, une fois formées, faciles à mesurer.

TABLEAU XII.

ω .	e (10^{-7} cm).	n .	$\frac{e}{n}$ (10^{-7} cm).	$\left(\frac{e}{e_1} - n\right)$.
<i>75 pour 100 glycérine.</i>				
10.....	3,8	1	3,8	0,05
6.....	4,1		4,1	03
5.....	4,62		4,62	16
4.....	6,9	2	3,45	27
3.....	8,61		4,31	16
3.....	11,05	3	3,68	23
6.....	12,2		4,07	05
7.....	12,5		4,17	13
3.....	12,6		4,20	15
6.....	16,1	4	4,03	0,03
53			$e_1 = 3,99$	$\pm 0,11$

80 pour 100 glycérine.

15.....	2,68	1	2,68	0,33
12.....	3,91		3,94	02
12.....	3,99		3,99	00
15.....	4,22		4,22	06
3.....	8,45	2	4,23	11
4.....	8,73		4,37	18
4.....	8,85		4,43	21
9.....	9,13		4,57	28
6.....	12,60	3	4,20	15
4.....	12,72		4,24	18
3.....	13,11		4,37	28
3.....	13,28		4,43	32
2.....	15,22	4	3,81	19
5.....	17,29		4,32	32
5.....	18,08	5	4,52	48
4.....	24,09	6	4,01	02
6.....	41,60	10	4,16	0,04
112.....			$e_1 = 4,00$	$\pm 0,17$

Mais les plages colorées ne se forment que difficilement et ne sont que rarement assez grandes pour être mesurées. On voit dans le Tableau XIII quelques observations colorimétriques sur des plages d'épaisseur 2×10^{-7} cm environ.

TABLEAU XIII.

Plages colorées du premier ordre.

ω .	$\delta\chi$.	δn .	$\frac{\partial\chi}{\partial n}$.	$\left(\frac{\partial\chi}{\chi_1} - \delta n\right)$.
<i>75 pour 100 glycérine.</i>				
2.....	4	1	4	0,36
3.....	5		5	20
2.....	6		6	04
1.....	7		7	12
4.....	8		8	28
3.....	9		9	44
3.....	10	2	5	40
5.....	11		5,5	24
6.....	12		6	08
4.....	13		6,5	08
1.....	14		7	24
1.....	15		7,5	40
3.....	18	3	6	12
2.....	19		6,3	04
2.....	20		6,7	20
2.....	23	4	5,8	32
2.....	24		6,0	16
3.....	25		6,3	00
1.....	30	5	6,0	20
3.....	31		6,2	04
1.....	39	6	6,5	24
1.....	42	7	6,0	28
1.....	51	8	6,4	16
1.....	57	9	6,3	0,12
57			$\chi_1 = 6,25$	$\pm 0,19$

$$e_1 = 3,92 \times 10^{-7} \text{ cm.}$$

95 pour 100 glycérine.

1.....	3	1	3	0,41
1.....	4		4	22
1.....	5		5	02
1.....	5		5	02
1.....	5		5	02
1.....	5		5	02
1.....	6		6	18
1.....	6		6	18
1.....	7		7	37
1.....	10	2	5	0,04
10			$\chi_1 = 5,1$	$\pm 0,15$

$$e_1 = 3,2 \times 10^{-7} \text{ cm.}$$

On trouve par la même méthode pour le liquide à 80 pour 100 de glycérine (49 observations) la valeur $\gamma_1 = 7,6$ si l'on commence par une valeur d'essai entre 6,7 et 9. Or, les valeurs d'essai entre 6,3 et 6,5 donnent le résultat 6,5. Donc il y a manque de certitude entre les épaisseurs élémentaires

$$e_1 = 4,7 \times 10^{-7} \text{ cm} \quad \text{et} \quad e_1 = 4,1 \times 10^{-7} \text{ cm},$$

mais puisque la première donne l'écart moyen de $\pm 0,24$ et la deuxième $\pm 0,27$, ces mesures sont à rejeter.

L'étude quantitative amène à la conclusion définitive que pour chaque substance les épaisseurs des plages sont toutes des multiples d'une épaisseur élémentaire, et que ces épaisseurs ne varient d'une substance à une autre que par des quantités inférieures aux erreurs d'expérience.

THÉORIQUE.

18. **Constitution de la tache noire.** — D'après le principe de Gibbs toute surface physique de discontinuité est une région où se rassemblent les composants dont l'énergie utilisable est moindre que celle des phases. C'est-à-dire que la constitution de la surface est différente de celles-ci. Les mesures de la tension superficielle des solutions de savon par la méthode de jets de Lord Rayleigh le démontrent expérimentalement. Dans ces conditions on mesure la tension de la surface un millième de seconde après sa naissance, et la valeur trouvée est celle de l'eau pure. Il faut aux composants un certain temps pour arriver à la surface par diffusion.

Au moyen d'une expérience très simple, M. Perrin ⁽¹⁾ a démontré qu'un de ces composants est l'acide oléique, et il a trouvé pour l'épaisseur de la couche superficielle de cet acide $1,9 \times 10^{-7}$ cm. Raisonnant d'après les expériences de R. Marcellin sur les couches d'acide oléique en équilibre avec une gouttelette sur la surface d'eau, il considère la couche comme bimoléculaire. D'autre part Langmuir ⁽²⁾ a énoncé l'hypothèse que la couche est monomoléculaire. Pour lui la couche d'acide oléique, à son extension maximum, est d'épaisseur $1,12 \times 10^{-7}$ cm, et la base de chaque molécule 46×10^{-16} cm². La double liaison entre les atomes de carbone de la molécule est attirée par les molécules d'eau. Mais quand la

⁽¹⁾ *Loc. cit.* (voir note ⁽¹⁾, p. 27).

⁽²⁾ *Loc. cit.* (voir note ⁽¹⁾, p. 7).

couche est comprimée, la double liaison s'éloigne de l'eau, s'attache aux doubles liaisons des molécules contiguës, et la molécule se dresse davantage, occupant une surface de base et une hauteur qui sont presque les mêmes que celles de l'acide stéarique (voir le Tableau I). Donc l'épaisseur maximum de la couche monomoléculaire d'acide oléique est de $2,3 \times 10^{-7}$ cm environ, d'après cette hypothèse de Langmuir. Nos mesures de l'épaisseur de la tache noire tombent entre 4,0 et $4,5 \times 10^{-7}$ cm.

Nous pouvons supposer que la tache est une couche bimoléculaire d'acide oléique pur, tout à fait en accord avec le résultat de Langmuir. Mais l'indice de réfraction de l'acide est 1,47, presque égal à celui de la glycérine ⁽¹⁾. Par l'introduction de ce chiffre à la place de 1,33, indice de l'eau, nos épaisseurs deviennent 3,6 à $4,1 \times 10^{-7}$ cm, un peu moindres que deux fois l'épaisseur maximum (2,3) de Langmuir, mais d'accord avec le chiffre (1,9) de Perrin.

Or nous avons déjà cité (§ 13) la valeur trouvée par Drude pour l'indice de la tache noire, à savoir 1,42. Cela peut être une indication de ce que la lame contient de l'eau. Une autre hypothèse est que la tache noire se compose de deux couches monomoléculaires d'acide oléique, entre lesquelles se trouve une couche d'eau de quelques molécules d'épaisseur. Les doubles liaisons peuvent être attirées par les molécules d'eau, de telle sorte que l'épaisseur des deux couches d'acide soit $2,24 \times 10^{-7}$ cm, et que la couche d'eau soit donc de 3 à 6 molécules (le diamètre de la molécule d'eau est 4×10^{-8} cm). Cette supposition est en accord avec l'indice de Drude. Mais l'épaisseur de la tache noire des liquides composés de glycérine et de sucre, dans lesquels l'eau est presque absente, est la même aux erreurs d'expérience près que pour les liquides aqueux. On ne peut guère considérer l'eau comme un constituant important de la lame.

La constitution de la tache noire est donc probablement une couche bimoléculaire d'acide oléique. C'est un retour à l'ancienne hypothèse sur la constitution de cette lame remarquable. La question de la densité et de l'indice de cette lame reste ouverte en attendant des mesures plus précises.

19. Structure des plages. — Si la tache noire est simplement

⁽¹⁾ Voir II. DUFET, *Données numériques*, t. 1, p. 102 et 296. Paris, Gauthier-Villars; 1898.

une couche bimoléculaire d'acide oléique ou d'autre substance, l'explication des phénomènes de stratification est très simple. Les particules sur la tache noire sont de la matière en excès, rassemblée en gouttelettes pour les mêmes raisons que donne Langmuir dans le cas des couches monomoléculaires d'huile sur l'eau. Les surfaces de la tache sont occupées par les radicaux CH^2 ou CH^3 , radicaux saturés, pour lesquels il ne reste que des champs de force moléculaire très faibles.

Mais on peut se demander pourquoi toute la matière en excès ne se rassemble pas en grosses gouttelettes et ne donne pas des plages stratifiées. Or, justement cela arrive assez souvent. La stratification n'est point du tout nécessaire, fait trop évident quand on essaye de la produire. On est tenté d'emprunter l'explication de Langmuir pour le cas de l'acide oléique, que les doubles liaisons — $\text{HC} = \text{CH}$ — des molécules adjacentes se rattachent mutuellement, rendant stable la structure lamelleuse de préférence à la structure sphérique. Un disque bimoléculaire peut rester sur la tache noire en équilibre sans se rassembler en gouttelettes. Mais une lame d'eau condensée sur la tache noire, se rassemble toujours en gouttelettes. Donc, pour que la stratification puisse se former, il faut une concentration de l'acide oléique suffisante pour donner des plages bimoléculaires d'acide pur, et en même temps assez de fluidité pour ne pas empêcher leur formation.

L'acide stéarique et la glycérine se forment en lames stratifiées, mais ces corps n'ont pas de doubles liaisons. Peut-être ces plages ne sont-elles pas aussi stables que celles de l'acide oléique, et d'ailleurs, on peut supposer que l'arrangement en couches bimoléculaires est stable sans l'intervention des doubles liaisons entre les atomes de carbone. La facilité extrême avec laquelle les plages se forment et se transforment montrent que l'énergie de ces transformations est minime.

Dans le problème de la structure des plages entrent les mêmes variables que dans celui de la constitution de la tache noire, à savoir, (1) la densité ρ ; (2) l'indice de réfraction n ; (3) l'épaisseur e et (4) le poids moléculaire M . Il y a trois données expérimentales contenant ces quatre quantités : le « chemin optique » de Malus (ne), la loi de Brewster ($\tan \varphi = n$) et la réfraction moléculaire de Lorentz ($\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{M}{\rho}$). La détermination de ces grandeurs, pour une plage quelconque, donne donc trois indications

sur la constitution moléculaire de cette plage, comme nous l'avons déjà vu pour la première, la tache noire.

20. Les forces moléculaires. — La rupture de la lame est toujours fortuite et instantanée. Il me semble que ce fait indique le caractère essentiellement statistique de l'équilibre instable de la lame, comme de tout équilibre moléculaire. Car à cause de l'agitation thermique, il arrive tôt ou tard en un point quelconque de la tache noire une combinaison dans laquelle les parties inertes des molécules voisines (CH^2 et CH^3 de la molécule d'acide oléique) se rapprochent pendant que les parties actives (CO^2H pour l'acide oléique s'éloignent. A ce moment, les forces moléculaires ne sont plus en équilibre, et un trou commence la destruction explosive de la lame.

Il est probable que la tache noire se forme toujours, et l'on peut classer les liquides d'après la durée moyenne de leurs taches noires. Les liquides pour lesquels cette vie moyenne dépasse quelques secondes sont très rares. Naturellement les conditions de température, d'humidité, etc. influencent la vie moyenne de la tache noire. Cette occurrence d'une combinaison, dont la probabilité est si infinitésimale qu'il lui faut plus d'une semaine pour arriver, comme dans le cas des taches noires de très grande persistance, est une confirmation des considérations de la mécanique statistique.

L'existence de la tache noire, son épaisseur uniforme et en même temps son élasticité, sont une indication expérimentale de la réalité des deux forces moléculaires; la force attractive de cohésion et la force répulsive d'expansibilité. Les phénomènes de stratification renforcent la démonstration. Mais on ne trouve aucune évidence de symétrie des champs de ces forces autour du centre de la molécule.

CONCLUSION.

On peut classer les forces d'après la théorie fondamentale de la constitution de la matière par ordre d'intensité croissant, et de rayon d'action décroissant, c'est-à-dire, forces : 1^o molaires; 2^o moléculaires; 3^o atomiques et 4^o électroniques. Les surfaces physiques de discontinuité sont des phénomènes d'ordre moléculaire. Les transformations de surfaces peuvent être considérées

comme produites par l'action du rayonnement, d'après la théorie de Perrin, et Ratnowsky a indiqué la relation de la radiation à la mécanique statistique.

Une étude des lames stratifiées confirme l'hypothèse de Perrin que les plages de ces lames sont formées par la superposition, en nombre quelconque de *feuillet*s élémentaires identiques. L'épaisseur de ce feuillet élémentaire est de 4 à $4,5 \times 10^{-7}$ cm, la même que l'épaisseur de la tache noire.

L'épaisseur élémentaire est la même, aux erreurs d'expérience près, pour des lames stratifiées de liquides d'oléate de potasse et de glycérine.

Il est très probable que la tache noire est une lame bimoléculaire, et que le feuillet élémentaire est également une couche bimoléculaire. Cette hypothèse est en accord avec les résultats des mesures des couches monomoléculaires des huiles sur l'eau. Langmuir donne pour l'acide oléique l'épaisseur $2,3 \times 10^{-7}$ cm, et Perrin a démontré que chaque surface des bulles de savon est une couche d'acide oléique d'épaisseur $1,9 \times 10^{-7}$ cm environ.

L'hypothèse d'une lame bimoléculaire rend très simple l'explication de la stratification des lames, et ces phénomènes mettent en relief les deux forces moléculaires, la force attractive de cohésion et la force répulsive d'expansibilité.

Je tiens en terminant à remercier ma femme pour sa collaboration aux expériences; avec elle, MM. R.-A. Hédoïn et R. Véchambre pour leur assistance dans la rédaction, et surtout à présenter à M. le professeur Jean Perrin ma gratitude pour sa direction et son inspiration.

Vu et approuvé :

Paris, le 8 juillet 1920.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
F. HOUSSAY.

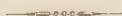
Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 9 juillet 1920.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
PAUL APPELL.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
<i>Introduction</i>	I
1. Phénomènes et objet de recherches.....	I
<i>Classification des sciences physiques</i>	2
2. Constitution de la matière comme base de classification.....	2
3. Théories molaire et moléculaire.....	3
<i>Surfaces physiques de discontinuité</i>	5
4. Phénomènes. Théories mécanique et électromagnétique.....	5
5. Énergétique.....	6
6. Hypothèse de Langmuir : la couche monomoléculaire.....	7
7. Adsorption.....	9
8. Transformation des surfaces : Théorie de Perrin.....	12
9. Une citation de Gibbs sur les lames liquides.....	15
<i>Étude qualitative des lames stratifiées</i>	17
10. Répétition des expériences de Perrin.....	17
11. Mécanisme de la stratification.....	19
12. Lames verticales renfermées.....	20
<i>Épaisseur des lames stratifiées</i>	23
13. Optique des lames minces.....	23
14. Méthode photométrique.....	27
15. Vérification des hypothèses de Perrin.....	32
16. Méthode colorimétrique.....	37
17. Lames stratifiées de substances diverses.....	42
<i>Théorique</i>	46
18. Consitution de la tache noire.....	46
19. Structure des plages.....	47
20. Les forces moléculaires.....	49
<i>Conclusion</i>	49



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Complexes moléculaires et tension superficielle.

Vu et approuvé :

Paris, le 8 juillet 1920.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

F. HOUSSAY.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 8 juillet 1920.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

PAUL APPELL.

62922 PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS et C^{ie}.
Quai des Grands-Augustins, 55.
